

PCT/JP 2004/008472

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.2004

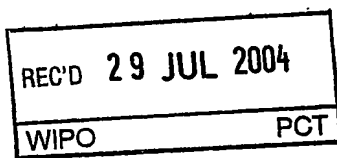
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-164802  
[ST. 10/C]: [JP 2003-164802]

出 願 人  
Applicant(s): 日立化成工業株式会社

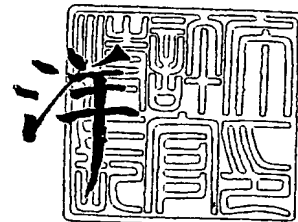


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3061008

【書類名】 特許願

【整理番号】 HTK-651

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06  
C23C 14/34

【発明の名称】 フィルム状接着剤、接着シート及び半導体装置

【請求項の数】 24

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 増子 崇

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 畠山 恵一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 大久保 恵介

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社 総合  
研究所内

【氏名】 湯佐 正己

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】 100068342

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-185687

【出願日】 平成14年 6月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-332928

【出願日】 平成14年11月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0302311

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルム状接着剤、接着シート及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) エポキシ樹脂を含有してなるフィルム状接着剤であって、

前記 (B) エポキシ樹脂は (B 1) 3 官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の 10～90 重量%、かつ (B 2) 液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の 10～90 重量%を含有してなるフィルム状接着剤。

【請求項 2】  $\tan \delta$  ピーク温度が 20～65℃、かつフロー量が 200～1500  $\mu\text{m}$  である請求項 1 記載のフィルム状接着剤。

【請求項 3】 さらに (C) エポキシ樹脂硬化剤を含有してなる請求項 1 又は 2 記載のフィルム状接着剤。

【請求項 4】 さらに (D) フィラーを含有してなる請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

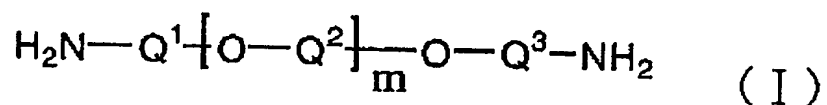
【請求項 5】 前記 (D) フィラーは絶縁性のフィラーである請求項 4 記載のフィルム状接着剤。

【請求項 6】 前記 (D) フィラーの平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下、最大粒子径が 25  $\mu\text{m}$  以下である請求項 4 又は 5 記載のフィルム状接着剤。

【請求項 7】 上記 (A) 熱可塑性樹脂は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の樹脂である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 8】 前記 (A) 熱可塑性樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式 (I)

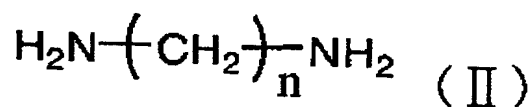
## 【化1】



(式中、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及び  $\text{Q}^3$  は各々独立に炭素数 1～10 のアルキレン基を示し  $m$  は 2～80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの 1～50 モル%、下記一般式 (II)

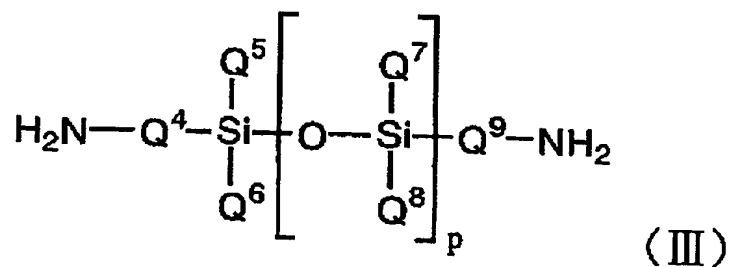
## 【化2】



(式中、 $n$  は 5～20 の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの 20～80 モル%、及び下記一般式 (III)

## 【化3】

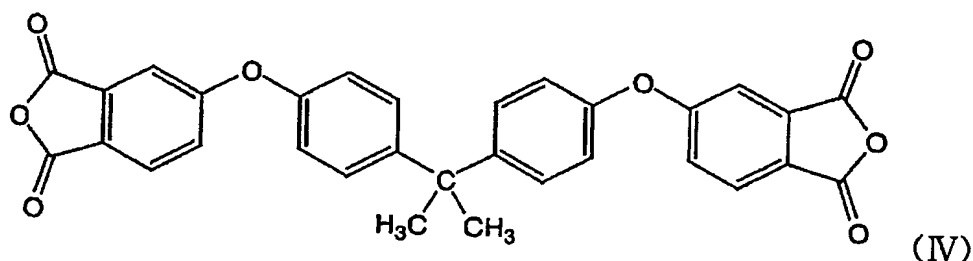


(式中、 $\text{Q}^4$  及び  $\text{Q}^9$  は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$ 、及び  $\text{Q}^8$  は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $p$  は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの20～80モル%を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項9】 前記(A)熱可塑性樹脂が、下記一般式(IV)

【化4】

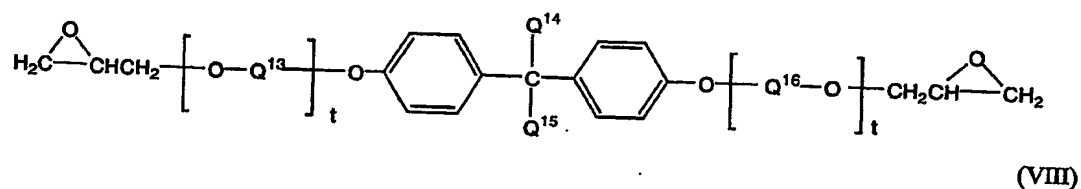


で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の40モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である請求項1～8のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項10】 前記(B2)液状エポキシ樹脂が、数平均分子量400～1500の2官能エポキシ樹脂である請求項1～9のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項11】 前記2官能エポキシ樹脂が、下記一般式(VIII)

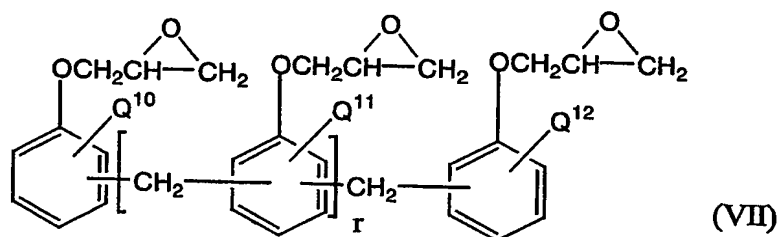
【化5】



(式中、Q13及びQ16は各々独立に炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基又はフェノキシ基を示し、Q14及びQ15は各々独立に炭素数1～5のアルキル基又は水素を示し、tは1～10の整数を示す)で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項10記載のフィルム状接着剤。

【請求項 12】 前記 (B1) 3 官能以上のエポキシ樹脂が、下記一般式 (VII)

【化 6】



(式中、Q10、Q11 及び Q12 は各々独立に水素又は炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、r は 1～20 の整数を示す) で表されるノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 13】 前記 (C) エポキシ樹脂硬化剤は、分子中に水酸基を 2 個以上有し、数平均分子量が 400～1500 であるフェノール系化合物である請求項 3～12 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 14】 前記 (C) エポキシ樹脂硬化剤は、分子内に芳香環を 3 個以上有するナフトール系化合物、又は、トリスフェノール系化合物である請求項 3～12 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 15】 前記フィルム状接着剤塗工用のワニス溶剤が含窒素化合物である請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 16】 シリコンウェハに 80℃ でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する 25℃ での 90°ピール剥離力が 5 N/m 以上である請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項 17】 有機レジスト材が表面に設けられた有機基板上に、前記フィルム状接着剤を介してチップをダイボンディングして得られたフィルム状接着剤付き有機基板が、以下の要件：

(1) 前記フィルム状接着剤付き有機基板を加熱硬化したのち、85℃ 85% 相対湿度の条件で 15 時間吸湿処理した後、260℃ の熱盤上で 30 秒加熱した



ときに発泡の発生が認められない；

(2) 前記フィルム状接着剤付き有機基板を加熱硬化したのち、85℃60%相対湿度の条件で168時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱した後のせん断接着強度が5N/chip以上である；

の少なくとも1つを満たす請求項1～16のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項18】 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを少なくとも含有するダイボンディングフィルムに用いられるフィルム状接着剤であって、

前記フィルム状接着剤の残存揮発分をV(重量%)、加熱硬化後の吸水率をM(重量%)、フロー量をF( $\mu\text{m}$ )、加熱硬化後の260℃における貯蔵弾性率をE(MPa)としたとき、以下の(1)～(4)で示される条件：

(1)  $V \leq 10.65 \times E$ 、

(2)  $M \leq 0.22 \times E$ 、

(3)  $V \leq -0.0043F + 11.35$ 、

(4)  $M \leq -0.0002F + 0.6$ 、

の少なくとも1つを満たすフィルム状接着剤。

【請求項19】 半導体素子と半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料である請求項1～18のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤。

【請求項20】 前記半導体搭載用支持部材が有機レジスト層を具備してなる有機基板である請求項19に記載のフィルム状接着剤。

【請求項21】 基材層、粘接着剤層、及び請求項1～20のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤層とがこの順に形成されてなる接着シート。

【請求項22】 上記粘接着剤層が、放射線硬化型粘接着剤層である請求項21に記載の接着シート。

【請求項23】 シリコンウェハに80℃でラミネートした段階で、上記シリコンウェハに対するフィルム状接着剤の25℃での90°ピール剥離力をA、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後の前記放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤層に対する25℃での90°ピール剥離力をBとしたとき

、 $A-B$ の値が $1\text{ N/m}$ 以上である請求項22に記載の接着シート。

【請求項24】 請求項1～20のいずれか1項に記載のフィルム状接着剤を介して、

(1) 半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び

(2) 半導体素子同士、

の少なくとも1つが接着された構造を有してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルム状接着剤、接着シート及びそれを使用した半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体素子と半導体素子搭載用支持部材の接合には、銀ペーストが主に使用されていたが、近年の半導体素子の小型化・高性能化に伴い、使用される支持部材にも小型化、細密化が要求されるようになってきており、こうした要求に対して、銀ペーストでは、はみ出しや半導体素子の傾きに起因するワイヤボンディング時における不具合の発生、接着剤層の膜厚の制御困難性、および接着剤層のボイド発生などにより、前記要求に対処しきれなくなっている。そのため、前記要求に対処するべく、近年、フィルム状の接着剤が使用されるようになってきた（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0003】

このフィルム状接着剤は、個片貼付け方式あるいはウェハ裏面貼付け方式において使用されている。前者の個片貼付け方式のフィルム状接着剤を用いて半導体装置を製造する場合、リール状のフィルム状接着剤をカッティングあるいはパンチングによって個片に切り出した後、支持部材に接着し、前記フィルム状接着剤付き支持部材に、ダイシング工程によって個片化された半導体素子を接合して半導体素子付き支持部材を作製し、その後、ワイヤボンディング工程、封止工程などを経ることによって半導体装置が得られる（例えば、特許文献3参照）。しかし、前記

個片貼付け方式のフィルム状接着剤を用いるためには、フィルム状接着剤を切り出して支持部材に接着する専用の組立装置が必要であることから、銀ペーストを使用する方法に比べて製造コストが高くなるという問題があった。

#### 【0004】

一方、ウエハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤を用いて半導体装置を製造する場合、まず半導体ウエハの裏面にフィルム状接着剤を貼付け、さらにフィルム状接着剤の他面にダイシングテープを貼り合わせ、その後、前記ウエハからダイシングによって半導体素子を個片化し、個片化したフィルム状接着剤付き半導体素子をピックアップし、それを支持部材に接合し、その後の加熱、硬化、ワイヤボンドなどの工程を経ることにより、半導体装置が得られることとなる。このウエハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤は、フィルム状接着剤付き半導体素子を支持部材に接合するため、フィルム状接着剤を個片化する装置を必要とせず、従来の銀ペースト用の組立装置をそのままあるいは熱盤を付加するなどの装置の一部を改良することにより使用できる。そのため、フィルム状接着剤を用いた組立方法の中で製造コストが比較的安く抑えられる方法として注目されている（例えば、特許文献4参照）。

#### 【0005】

しかし、最近になって、上述の半導体素子の小型薄型化・高性能化に加えて、多機能化が進み、それに伴って2個以上の半導体素子を積層化した3Dパッケージが急増しており、それに伴って半導体ウエハのさらなる極薄化が進んでいる。それに伴い、搬送時のウエハ割れ、ウエハ裏面へのフィルム状接着剤の貼付け、すなわちラミネート時のウエハ割れの発生が顕在化してきた。これを防止するため、ウエハ表面に材質がポリオレフィン系のバックグラインドテープを保護テープとして貼り合わせる手法が採用されつつある。しかし、前記バックグラインドテープの軟化温度が100℃以下であるため、ウエハ裏面に100℃以下の温度でラミネートが可能なフィルム状接着剤の要求が強くなってきている。

#### 【0006】

さらに、ダイシング後のピックアップ性、すなわち上記フィルム状接着剤とダイシングテープとの易剥離性等、パッケージ組立時の良好なプロセス特性が求め

られる。

このような低温ラミネート性を含むプロセス特性とパッケージとしての信頼性、すなわち耐リフロー性を高度に両立できるフィルム状接着剤に対する要求が強くなってきている。

これまで、低温加工性と耐熱性を両立すべく、比較的  $T_g$  が低い熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂を組み合わせたフィルム状接着剤が提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかしながら、上記の低温ラミネート性と耐リフロー性を両立させるためには、さらなる詳細な材料設計が必要である。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平3-192178号

##### 【特許文献2】

特開平4-234472号

##### 【特許文献3】

特開平9-17810号

##### 【特許文献4】

特開平4-196246号

##### 【特許文献5】

特許第3014578号

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来技術の問題に鑑み、極薄ウェハに対応できるウェハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤、及び前記フィルム状接着剤とUV型ダイシングテープを貼りあわせた接着シートを提供することにより、上述のダイシング工程までの貼付工程を簡略化することを目的とする。また、ウェハ裏面に前記接着シートを貼り付ける（以下、ラミネートという）際に、フィルム状接着剤が溶融する温度まで加熱するが、この加熱温度を上記のUV型ダイシングテープの軟化温度よりも低くすることができるフィルム状接着剤を提供する。これによって、作業性の改善のみならず、大径化薄膜化するウェハの反りといった問題を解決す

ることを目的とする。さらに、半導体素子搭載用支持部材に熱膨張係数の差が大きい半導体素子を実装する場合に要求される耐熱性および耐湿性を有し、かつ作業性、低アウトガス性に優れるフィルム状接着剤を提供することを目的とする。本発明は、さらに、半導体装置の製造工程を簡略化でき、信頼性に優れる半導体装置を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートでき、かつウェハの反り等の熱応力を低減でき、半導体装置の製造工程を簡略化でき、さらに耐熱性及び耐湿信頼性に優れるダイ接着用フィルム状接着剤、及び前記フィルム状接着剤とUV型ダイシングテープを貼り合せた接着シートの開発及び半導体装置を鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のフィルム状接着剤ならびに接着シート及び半導体装置を提供するものである。

#### 【0010】

即ち、本発明は以下の記載事項に関する。

<1> (A) 熱可塑性樹脂、(B) エポキシ樹脂を含有してなるフィルム状接着剤であって、

前記(B) エポキシ樹脂は(B1) 3官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%、かつ(B2) 液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%を含有してなるフィルム状接着剤。

<2>  $\tan \delta$  ピーク温度が20～65℃、かつフロー量が200～1500  $\mu\text{m}$ である前記<1>記載のフィルム状接着剤。

<3> さらに(C) エポキシ樹脂硬化剤を含有してなる前記<1>又は<2>記載のフィルム状接着剤。

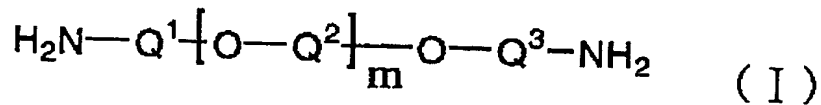
<4> さらに(D) フィラーを含有してなる前記<1>～<3>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<5> 前記(D) フィラーは絶縁性のフィラーである前記<4>記載のフィルム状接着剤。

<6> 前記(D) フィラーの平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下、最大粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下である前記<4>又は<5>記載のフィルム状接着剤。

<7> 上記(A) 熱可塑性樹脂は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の樹脂である前記<1>～<6>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

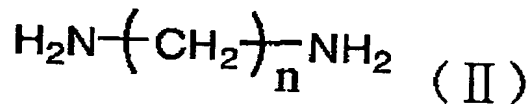
<8> 前記(A) 熱可塑性樹脂が、テトラカルボン酸二無水物と下記式(I)  
【化7】



(式中、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及び  $\text{Q}^3$  は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し  
 $m$ は2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの1～50モル%、下記一般式  
(II)

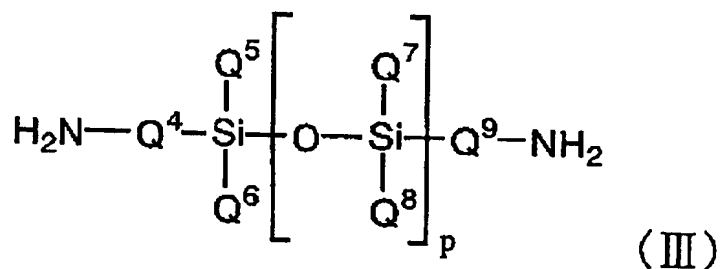
【化8】



(式中、 $n$ は5～20の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの20～80モル%、及び下記一般式  
(III)

## 【化9】

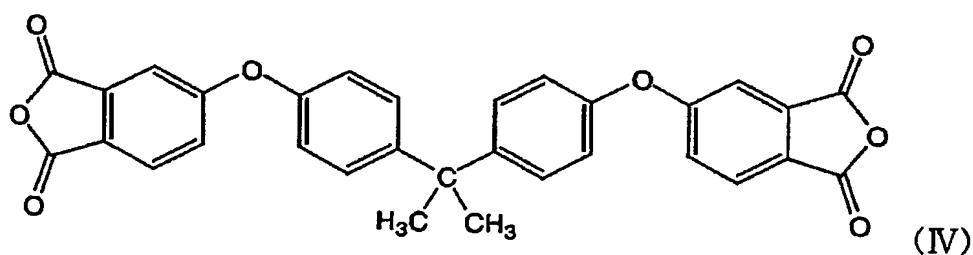


(式中、 $\text{Q}^4$  及び  $\text{Q}^9$  は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$ 、及び  $\text{Q}^8$  は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $p$  は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの 20～80 モル%を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である前記<1>～<7>のいずれか 1 つに記載のフィルム状接着剤。

<9> 前記 (A) 熱可塑性樹脂が、下記一般式 (IV)

## 【化10】



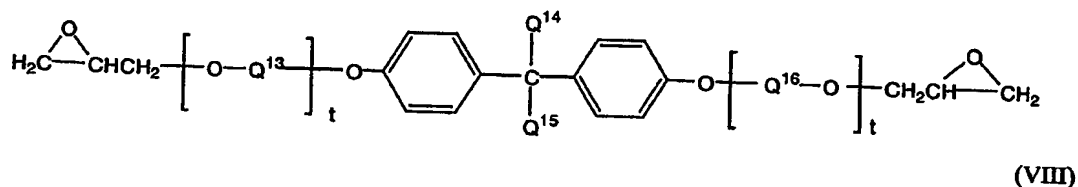
で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の 40 モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である前記<1>～<8>のいずれか 1 つに記載のフィルム状接着剤。

<10> 前記 (B2) 液状エポキシ樹脂が、数平均分子量 400～1500 の 2 官能エポキシ樹脂である前記<1>～<9>のいずれか 1 つに記載のフィルム状接着剤。

## 【0011】

<11> 前記2官能エポキシ樹脂が、下記一般式 (VIII)

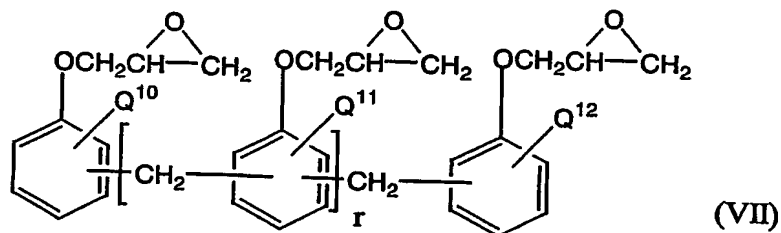
## 【化11】



(式中、Q13及びQ16は各々独立に炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基又はフェノキシ基を示し、Q14及びQ15は各々独立に炭素数1～5のアルキル基又は水素を示し、tは1～10の整数を示す)で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂である前記<10>記載のフィルム状接着剤。

<12> 前記(B1)3官能以上のエポキシ樹脂が、下記一般式 (VII)

## 【化12】



(式中、Q10、Q11及びQ12は各々独立に水素又は炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、rは1～20の整数を示す)で表されるノボラック型エポキシ樹脂である前記<1>～<11>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<13> 前記(C)エポキシ樹脂硬化剤は、分子中に水酸基を2個以上有し、数平均分子量が400～1500であるフェノール系化合物である前記<3>～<12>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<14> 前記(C)エポキシ樹脂硬化剤は、分子内に芳香環を3個以上有するナフトール系化合物、又は、トリスフェノール系化合物である前記<3>～<12>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。



<15> 前記フィルム状接着剤塗工用のワニス溶剤が含窒素化合物である前記<1>~<14>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<16> シリコンウェハに80℃でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する25℃での90°ピール剥離力が5N/m以上である前記<1>~<15>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

<17> 有機レジスト材が表面に設けられた有機基板上に、前記フィルム状接着剤を介してチップをダイボンディングして得られたフィルム状接着剤付き有機基板が、以下の要件:

(1) 前記フィルム状接着剤付き有機基板を加熱硬化したのち、85℃85%相対湿度の条件で15時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱したときに発泡の発生が認められない;

(2) 前記フィルム状接着剤付き有機基板を加熱硬化したのち、85℃60%相対湿度の条件で168時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱した後のせん断接着強度が5N/chip以上である;

の少なくとも1つを満たす前記<1>~<16>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤。

#### 【0012】

<18> 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを少なくとも含有するダイボンディングフィルムに用いられるフィルム状接着剤であって、

前記フィルム状接着剤の残存揮発分をV(重量%)、加熱硬化後の吸水率をM(重量%)、フロー量をF( $\mu\text{m}$ )、加熱硬化後の260℃における貯蔵弾性率をE(MPa)としたとき、以下の(1)~(4)で示される条件:

(1)  $V \leq 10.65 \times E$ 、

(2)  $M \leq 0.22 \times E$ 、

(3)  $V \leq -0.0043F + 11.35$ 、

(4)  $M \leq -0.0002F + 0.6$ 、

の少なくとも1つを満たすフィルム状接着剤。

<19> 半導体素子と半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料である前記<1>~<18>のいずれか1つに記載のフィルム

状接着剤。

<20> 前記半導体搭載用支持部材が有機レジスト層を具備してなる有機基板である前記<19>に記載のフィルム状接着剤。

<21> 基材層、粘接着剤層、及び前記<1>～<20>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤層とがこの順に形成されてなる接着シート。

<22> 上記粘接着剤層が、放射線硬化型粘接着剤層である前記<21>に記載の接着シート。

<23> シリコンウェハに80℃でラミネートした段階で、上記シリコンウェハに対するフィルム状接着剤の25℃での90°ピール剥離力をA、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後の前記放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤層に対する25℃での90°ピール剥離力をBとしたとき、A-Bの値が1N/m以上である前記<22>に記載の接着シート。

<24> 前記<1>～<20>のいずれか1つに記載のフィルム状接着剤を介して、

(1) 半導体素子と半導体搭載用支持部材、及び

(2) 半導体素子同士、

の少なくとも1つが接着された構造を有してなる半導体装置。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートでき、ダイシング後のダイシングテープとの良好なピックアップ性を確保でき、かつ優れた耐熱性及び耐湿信頼性を有するものである。

#### 【0014】

本発明は、(A)熱可塑性樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)エポキシ樹脂硬化剤、及び(D)フィラーを含有してなるフィルム状接着剤であって、前記(B)エポキシ樹脂は(B1)3官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%、かつ(B2)液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%を含有してなるフィルム状接着剤に関する。

## 【0015】

## (A) 熱可塑性樹脂

前記 (A) 熱可塑性樹脂は、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、フェノキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の樹脂であり、中でもポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂が好ましい。

## 【0016】

前記ポリイミド樹脂は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを公知の方法で縮合反応させて得ることができる。すなわち、有機溶媒中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを等モル又はほぼ等モル用い（各成分の添加順序は任意）、反応温度 80℃以下、好ましくは 0～60℃で付加反応させる。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。尚、フィルム状接着剤の諸特性の低下を抑えるため、上記の酸二無水物は無水酢酸で再結晶精製処理されることが好ましい。

## 【0017】

上記ポリアミド酸は、50～80℃の温度で加熱して解重合させることによって、その分子量を調整することもできる。

ポリイミド樹脂は、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、加熱処理する熱閉環法と、脱水剤を使用する化学閉環法で行うことができる。

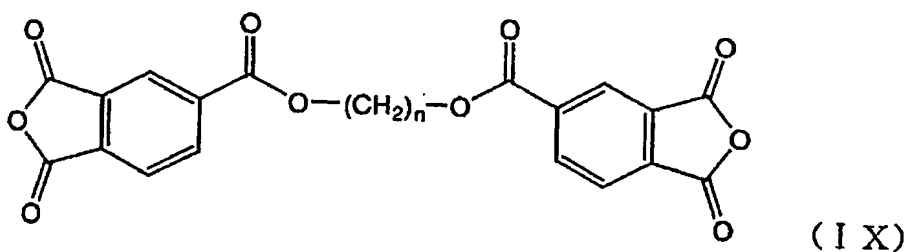
## 【0018】

ポリイミド樹脂の原料として用いられるテトラカルボン酸二無水物としては特に制限は無く、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3'、4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'、3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1 - ビス (2, 3 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3 - ジカルボキシフェ

ニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニルジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス (トリメリテート無水物)、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス (エキソ-ビスシクロ [2, 2

、1〕ヘプタン-2,3-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ〔2,2,2〕-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル〕プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1,4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、1,3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸無水物)、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、下記一般式 (IX)

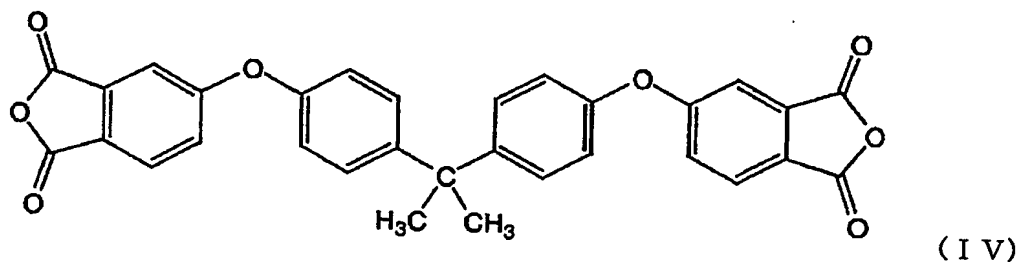
## 【化13】



(式中、nは2～20の整数を示す)

で表されるテトラカルボン酸二無水物、下記式 (IV)

## 【化14】



で表されるテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、上記一般式 (IX) で表されるテトラカルボン酸二無水物は、例えば、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができ、具体的には 1, 2- (エチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 3- (トリメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 4- (テトラメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 5- (ペンタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 6- (ヘキサメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 7- (ヘプタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 8- (オクタメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 9- (ノナメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 10- (デカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 12- (ドデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン) ビス (トリメリテート無水物) 等が挙げられる。中でも、優れた耐湿信頼性を付与できる点で上記式 (IV) で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これらテトラカルボン酸二無水物は単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0019】

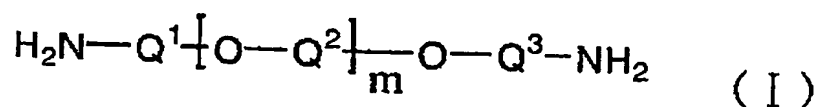
また、上記一般式 (IV) で表されるテトラカルボン酸二無水物の含量は、全テトラカルボン酸二無水物に対して 40 モル%以上が好ましく、50 モル%以上がより好ましく、70 モル%以上が極めて好ましい。40 モル%未満であると、上記式 (IV) で表されるテトラカルボン酸二無水物を使用したことによる耐湿信頼性の効果を十分に確保することができない。

#### 【0020】

上記ポリイミド樹脂の原料として用いられるジアミンとしては特に制限はなく、例えば、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルメタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル) メタン、3, 3'-ジ

アミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) プロパン、2, 2'- (3, 4'-ジアミノジフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4'-ジアミノジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、3, 3'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、3, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4'- (1, 4-フェニレンビス (1-メチルエチリデン)) ビスアニリン、2, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4- (3-アミノエノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (4-アミノエノキシ) フェニル) スルフィド、ビス (4- (3-アミノエノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (4-アミノエノキシ) フェニル) スルホン、3, 5-ジアミノ安息香酸等の芳香族ジアミン、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン、下記式 (I)

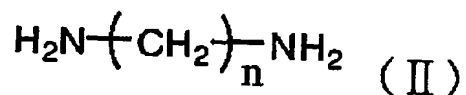
【化 15】



(式中、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$  及び  $\text{Q}^3$  は各々独立に炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を示し、 $m$  は 2 ～ 80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミン、下記一般式 (II)

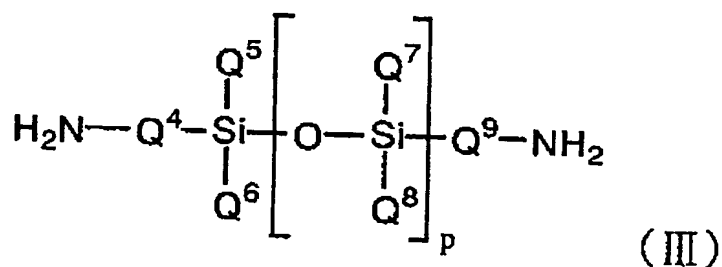
【化 16】



(式中、 $n$  は 5 ～ 20 の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミン、下記一般式 (III)

【化 17】



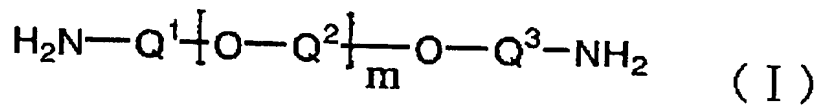
(式中、 $\text{Q}^4$  及び  $\text{Q}^9$  は各々独立に炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、 $\text{Q}^5$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$ 、及び  $\text{Q}^8$  は各々独立に炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $p$  は 1 ～ 5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミン等が挙げられ、中でも低応力性、低温ラミネート性、低温接着性を付与できる点で、上記一般式 (I)、又は (II) が好ましい。



また、低吸水性、低吸湿性を付与できる点で、上記一般式 (III) が好ましい。  
これらのジアミンは単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。  
この場合、下記式 (I)

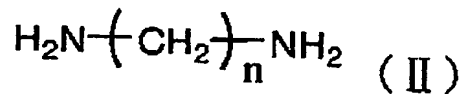
【化18】



(式中、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びQ<sup>3</sup>は各々独立に炭素数1～10のアルキレン基を示し  
mは2～80の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンが全ジアミンの1～50モル%、下記一般式  
(II)

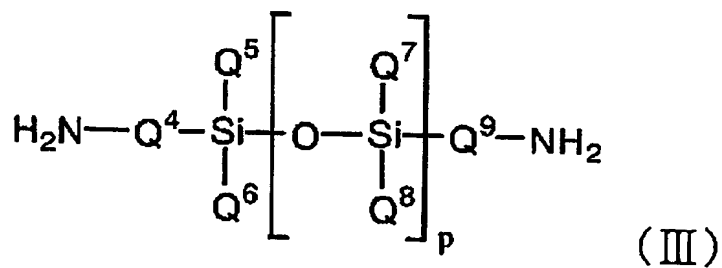
【化19】



(式中、nは5～20の整数を示す)

で表される脂肪族ジアミンが全ジアミンの20～80モル%、及び下記一般式  
(III)

【化20】

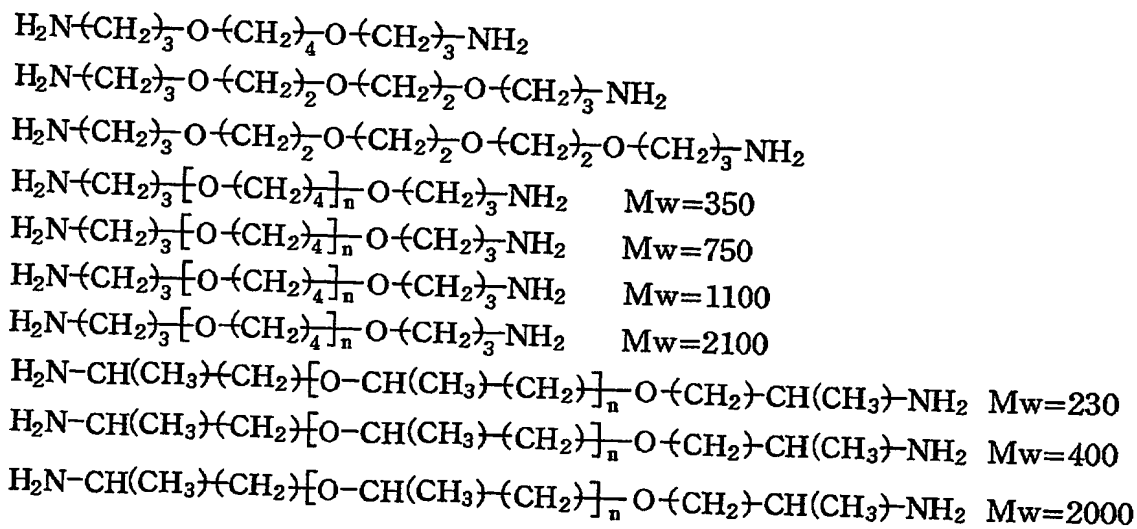


(式中、Q<sup>4</sup> 及び Q<sup>9</sup> は各々独立に炭素数 1～5 のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、Q<sup>5</sup>、Q<sup>6</sup>、Q<sup>7</sup>、及び Q<sup>8</sup> は各々独立に炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、p は 1～5 の整数を示す)

で表されるシロキサンジアミンが全ジアミンの 20～80 モル%であることが好ましい。上記モル%の範囲外であると、低温ラミネート性及び低吸水性の付与の効果が小さくなり好ましくない。

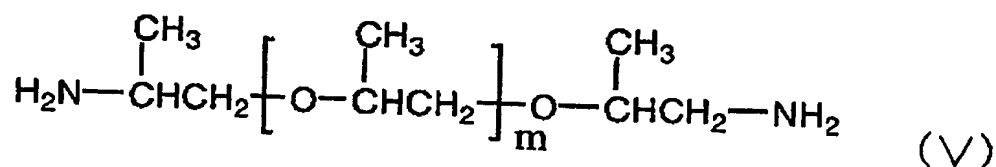
また、上記一般式 (I) で表される脂肪族エーテルジアミンとしては、具体的には、

【化 2 1】



等があり、中でも、低温ラミネート性と有機レジスト付き基板に対する良好な接着性を確保できる点で、下記式 (V)

【化 2 2】



(式中、m は 2～80 の整数を示す)

で表される脂肪族エーテルジアミンがより好ましい。具体的には、サン テクノケミカル (株) 製 ジェファーマミン D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-900, ED-2001, EDR-148, BASF (製) ポリエーテルアミン D-230, D-400, D-2000 等のポリオキシアルキレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

#### 【0021】

また、上記一般式 (II) で表される脂肪族ジアミンとしては、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノシクロヘキサン等が挙げられ、中でも1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンが好ましい。

#### 【0022】

また、上記一般式 (III) で表されるシロキサンジアミンとしては、例えば、前記式 (III) 中、 $\langle p \text{ が } 1 \text{ のとき} \rangle$ 、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス (4-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (2-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシロキサン等があり、 $\langle p \text{ が } 2 \text{ のとき} \rangle$ 、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス (4-アミノフェニル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1

、5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等がある。

#### 【0023】

上記ポリイミド樹脂は単独又は必要に応じて2種以上を混合(ブレンド)してもよい。

#### 【0024】

本発明のフィルム状接着剤のラミネート可能温度は、ウェハの保護テープ、すなわちバックグラインドテープの耐熱性あるいは軟化温度以下、又はダイシングテープの耐熱性あるいは軟化温度以下であることが好ましく、また半導体ウェハの反りを抑えるという観点からも10~100℃が好ましく、さらに好ましくは20~80℃である。上記ラミネート温度を達成するためには、前記ポリイミド樹脂のT<sub>g</sub>は20~100℃が好ましく、30~80℃がより好ましい。前記T<sub>g</sub>が100℃を超えると、上記ラミネート温度が100℃を超える可能性が高くなり好ましくない。

#### 【0025】

また、前記ポリイミド樹脂の重量平均分子量は10000~200000の範囲内で制御されていることが好ましく、20000~100000がより好ましく、30000~80000が極めて好ましい。前記重量平均分子量が1000より小さいと、フィルム形成性が悪くなり、200000を超えると、熱時の流動性が悪くなり、上記ラミネート温度が100℃を超える可能性が高くなるので、いずれも好ましくない。前記ポリイミドのT<sub>g</sub>及び重量平均分子量を上記の

範囲内とすることにより、ラミネート温度を低く抑えることができるだけでなく、半導体素子を半導体素子搭載用支持部材に接着固定する際の加熱温度（ダイボンディング温度）も低くすることができ、チップの反りを抑えることができるという効果も得られる。なお、上記の  $T_g$  とは、DSC（パーキンエルマー社製 DSC-7 型）を用いて、サンプル量 10 mg、昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、測定雰囲気：空気、の条件で測定したときの  $T_g$  である。また、上記の重量平均分子量とは、高速液体クロマトグラフィー（島津製作所製 C-R4A）を用いて、ポリスチレン換算で測定したときの重量平均分子量のことである。

#### 【0026】

##### (B) エポキシ樹脂

本発明に用いる (B) エポキシ樹脂は (B1) 3 官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の 10～90 重量%、かつ (B2) 液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の 10～90 重量% 含有するものである。

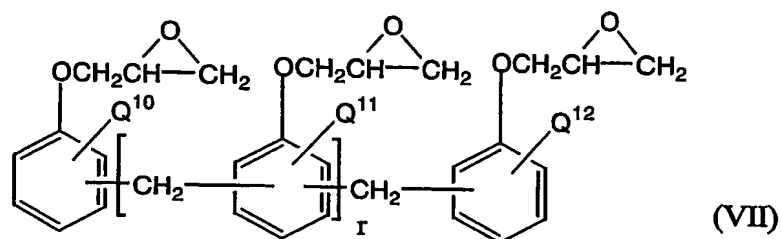
本発明において、(B) エポキシ樹脂の含有量は、全体として 3 官能以上のエポキシ樹脂が 10～90 重量%、液状エポキシ樹脂が 10～90 重量% であればよい。

すなわち、(I) 2 官能の液状エポキシ樹脂、(II) 2 官能の固形エポキシ樹脂、(III) 3 官能以上の液状エポキシ樹脂、(IV) 3 官能以上の固形エポキシ樹脂を併用することも可能で、このような場合、(I) と (III) の合計（すなわち液状エポキシ樹脂の合計）が 10～90 重量%、(III) と (IV) の合計（すなわち 3 官能以上のエポキシ樹脂の合計）が 10～90 重量% となるように調整することで本発明の効果をすることができる。

#### 【0027】

前記 (B1) 3 官能以上のエポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも 3 個以上のエポキシ基を含むものであれば特に制限はなく、このようなエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (VII)

## 【化23】



(式中、Q<sup>10</sup>、Q<sup>11</sup>及びQ<sup>12</sup>は各々独立に水素又は炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基を示し、rは1～20の整数を示す)で表されるノボラック型エポキシ樹脂の他、3官能型(又は4官能型)のグリシジルエーテル、3官能型(又は4官能型)のグリシジルアミン等が挙げられ、上記一般式(VII)で表されるノボラック型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。中でも、硬化物の架橋密度が高く、フィルムの熱時の接着強度を高くすることができる点で、上記一般式(VII)で表されるノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせで使用することができる。上記エポキシ樹脂は全エポキシ樹脂の10～90重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%である。10重量%未満では硬化物の架橋密度を有効に上げることができず、90重量%を超えると硬化前の熱時の流動性が十分に得られず、いずれも好ましくない。

## 【0028】

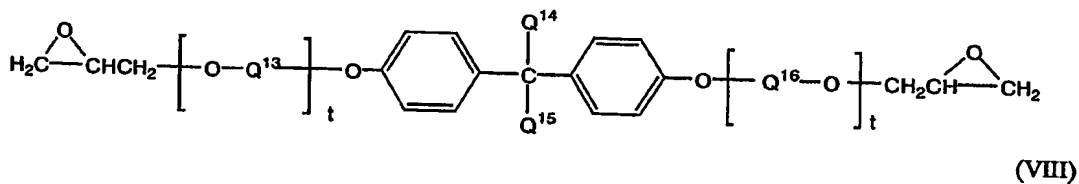
また、前記(B2)液状エポキシ樹脂とは、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、10～30℃で液状エポキシ樹脂であり、前記の液状とは粘調液体の状態も含むものとする。

## 【0029】

このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型(又はAD型、S型、F型)のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラ

ック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン樹脂のグリシジルエーテル、3官能型（又は4官能型）のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシジルエーテル、ダイマー酸のグリシジレステル、3官能型（又は4官能型）のグリシジリアミン、ナフタレン樹脂のグリシジリアミン等の他、下記一般式（VIII）

【化24】



（式中、Q13及びQ16は各々独立に炭素数1～5のアルキレン基又は置換基を有してもよいフェニレン基又はフェノキシ基を示し、Q14及びQ15は各々独立に炭素数1～5のアルキル基又は水素を示し、tは1～10の整数を示す）で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0030】

上記一般式（VIII）で表されるエポキシ樹脂としては、例えば、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシジルエーテル等が挙げられ、これらの中から10～30℃で液状のものを選択する。

【0031】

分子内にエポキシ基を2個有する2官能型エポキシ樹脂を選択する場合は、数平均分子量が400～1500の範囲内のものを選択することが好ましい。これにより、パッケージ組み立て加熱時に、チップ表面、又は装置等の汚染の原因となるアウトガスを有効に低減できる。フィルムの良い熱時流動性を確保し、低温ラミネート性を付与し、かつ上記のアウトガスを低減できるという点で、一般式（VIII）で表されるビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0032】

これらのエポキシ樹脂は単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することが

できる。上記エポキシ樹脂は全エポキシ樹脂の10～90重量%、好ましくは20～90重量%、より好ましくは30～90重量%、さらに好ましくは40～90重量%である。10重量%未満では硬化前の熱時の流動性が十分に得られず、90重量%を超えると2官能型エポキシ樹脂を選択した場合、硬化物の架橋密度を有効に上げることができず、いずれも好ましくない。

#### 【0033】

本発明において、(B) エポキシ樹脂の含有量は、全体として3官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%、かつ液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%であればよい。すなわち、(I) 2官能の液状エポキシ樹脂、(II) 2官能の固形エポキシ樹脂、(III) 3官能以上の液状エポキシ樹脂、(IV) 3官能以上の固形エポキシ樹脂を併用することも可能で、このような場合、(I) と (III) の合計が10～90重量%、(III) と (IV) の合計が10～90重量%となるように調整することで本発明の効果をを得ることができる。

#### 【0034】

##### (C) エポキシ樹脂硬化剤

前記(C) エポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、例えば、フェノール系化合物、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族ポリアミン、ポリアミド、脂肪族酸無水物、脂環族酸無水物、芳香族酸無水物、ジシアングジアミド、有機酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯体、イミダゾール類、第3級アミン等が挙げられるが、中でもフェノール系化合物が好ましく、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物がより好ましい。

#### 【0035】

上記分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するフェノール系化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トープチルフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンクレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジェンフェノールノボラック樹脂、キシリレン変性フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、トリスフェノールノボラック樹脂、テトラキスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック

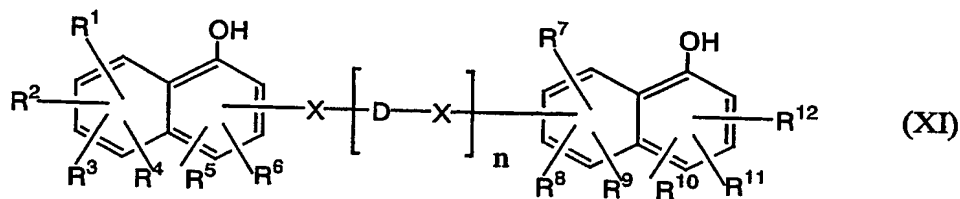


樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。これらの中で、数平均分子量が400～1500の範囲内のものが好ましい。これにより、パッケージ組み立て加熱時に、チップ表面、又は装置等の汚染の原因となるアウトガスを有効に低減できる。中でもパッケージ組み立て加熱時に、チップ表面、又は装置等の汚染、又は臭気の原因となるアウトガスを有効に低減できる点で、ナフトールノボラック樹脂、又はトリスフェノールノボラック樹脂が好ましい。

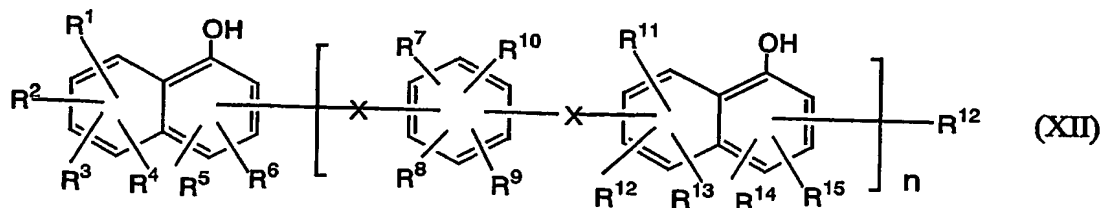
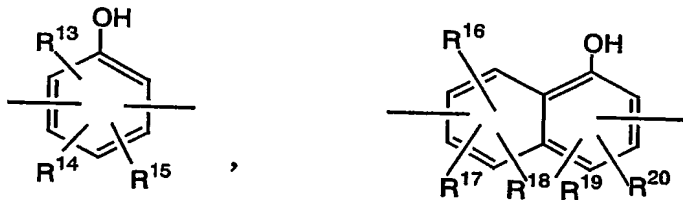
## 【0036】

前記ナフトールノボラック樹脂とは、下記一般式(XI)、又は下記一般式(XII)で表される、分子内に芳香環を3個以上有するナフトール系化合物である。

## 【化25】



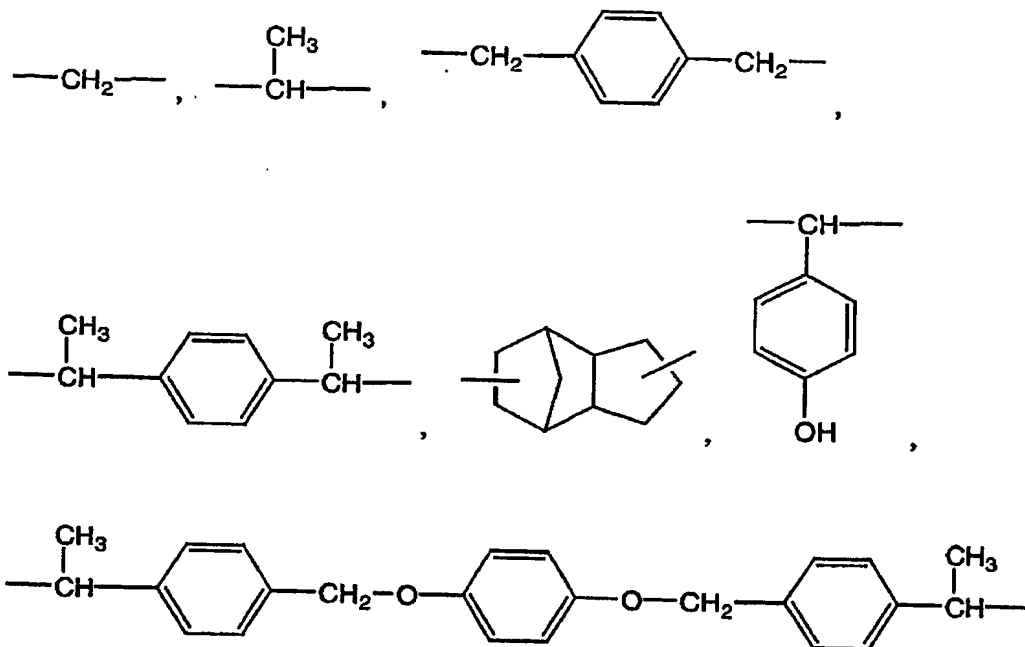
D:



上記式(XI)、及び(XII)中、R1～R20はそれぞれ独立に、水素、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、又は水酸基を示し、nは1～10の整数を示す。また、Xは2価の有機基で、例えば、次に示されるような基がある。

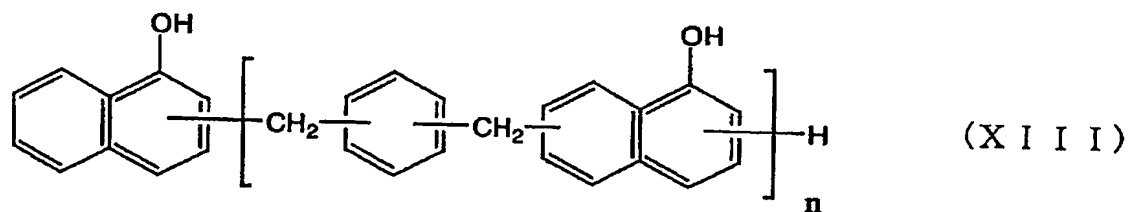
## 【化 26】

X:

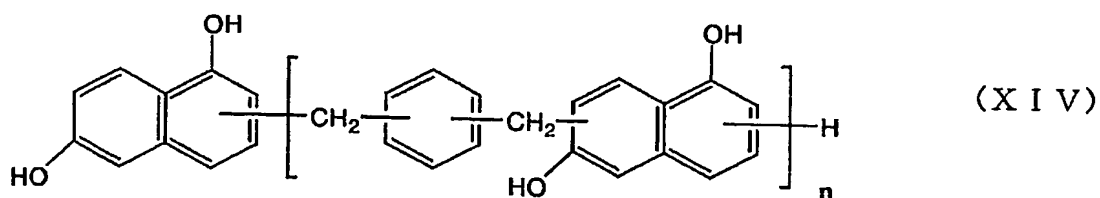


このようなナフトール系化合物をさらに具体的に例示すれば、次の一般式 (XIII)、(XIV) で表されるキシリレン変性ナフトールノボラックや、(XV) で表される p-クレゾールとの縮合によるナフトールノボラック等が挙げられる。

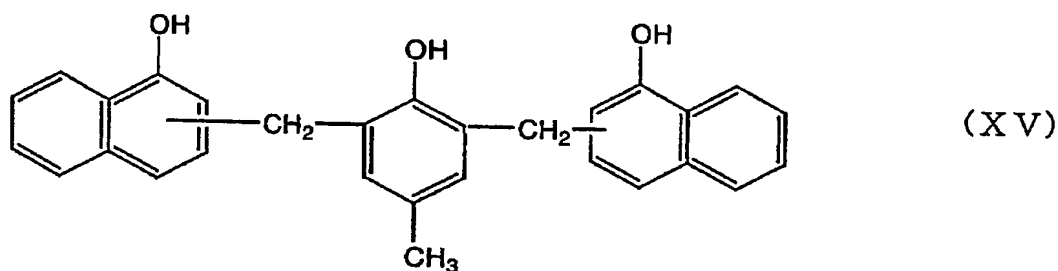
## 【化 27】



## 【化 28】



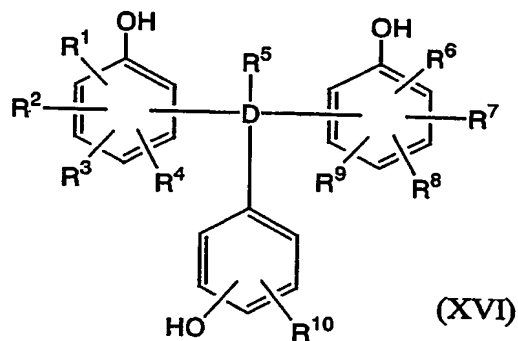
## 【化 29】



ここで、一般式 (XIII)、(XIV)、中の繰り返し数  $n$  は 1 ~ 10 が好ましい。

前記トリスフェノール系化合物とは、分子内に 3 個のヒドロキシフェニル基を有するトリスフェノールノボラック樹脂であり、好ましくは下記一般式 (XVI) で表される。

## 【化 30】

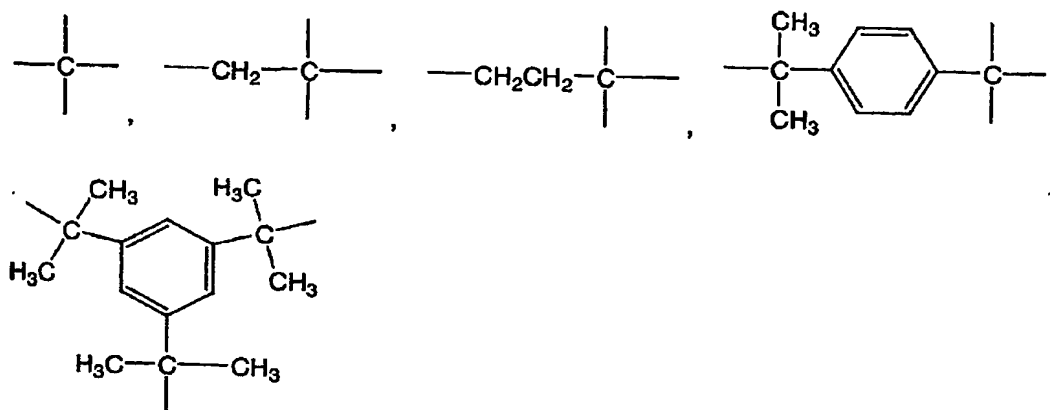


ただし、上記式 (XVI) 中、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~

10 のアルキル基、フェニル基、及び水酸基から選ばれる基を示す。また、D は 4 価の有機基を示し、そのような 4 価の有機基の例を以下に示す。

【化 31】

D:



【0037】

このようなトリスフェノール系化合物の具体的な例としては、例えば、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、

4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4 - [ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル] - 1, 2-ベンゼンジオール、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3-メチルフェノール]、4, 4', 4'' - (3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン) トリスフェノール、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルエチルフェノール]、2, 2' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、2, 2' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [1-[4-[1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4', 4'' - メチリジントリス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1-[4-[1-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'

ー [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-(メチルエチル) フェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシルフェノール]、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、等がある。

#### 【0038】

また、本発明のフィルム状接着剤には、硬化促進剤を添加することもできる。硬化促進剤には、特に制限が無く、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等を用いることができる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0039】

上記 (B1)、及び (B2) のエポキシ当量と、(C) エポキシ樹脂硬化剤としてのフェノール系化合物のOH当量の当量比は、0.95~1.05:0.95~1.05とする。前記範囲外であると、未反応モノマが残存、あるいは硬化物の架橋密度が上がらないことがあり、好ましくない。

また、上記 (A) ポリイミド樹脂100重量部に対して、上記 (B1) 3官能以上のエポキシ樹脂を5~30重量部、上記 (B2) 液状エポキシ樹脂を10~50重量部含有してなることが、ラミネート温度25~100℃、組み立て加熱時の低アウトガス性、耐リフロー性、耐湿信頼性等のパッケージとしての良好な信頼性を同時に確保できる点で好ましい。

#### 【0040】

硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。添加量が0.01重量部未満であるとなると硬化性が劣る傾向があり、20重量部を超えると保存安定性が低下する傾向がある。

## 【0041】

## (D) フィラー

本発明に用いる (D) フィラーとしては、特に制限はなく、例えば、銀粉、金粉、銅粉、ニッケル粉等の金属フィラー；アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、結晶性シリカ、非晶性シリカ、窒化ホウ素、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機フィラー；、カーボン、ゴム系フィラー等の有機フィラー等が挙げられ、フィラーの形状は特に制限されるものではない。

## 【0042】

上記フィラーは所望する機能に応じて使い分けることができる。例えば、金属フィラーは、接着剤組成物に導電性、熱伝導性、チキソ性等を付与する目的で添加され；非金属無機フィラーは、接着フィルムに熱伝導性、低熱膨張性、低吸湿性等を付与する目的で添加され；有機フィラーは接着フィルムに靱性等を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーは、単独で又は二種類以上を組み合わせ使用することができる。中でも、半導体パッケージ用接着材料に求められる、導電性、熱伝導性、低吸湿特性、絶縁性等を付与できる点で、金属フィラー、無機フィラー、又は絶縁性のフィラーが好ましく、無機フィラー、又は絶縁性フィラーの中では、樹脂ワニスに対する分散性が良好でかつ、熱時の高い接着力を付与できる点で窒化ホウ素がより好ましい。

## 【0043】

上記フィラーの平均粒子径は  $10\ \mu\text{m}$  以下、最大粒子径は  $25\ \mu\text{m}$  以下であり、平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  以下、最大粒子径が  $20\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。平均粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  を超え、かつ最大粒子径が  $25\ \mu\text{m}$  を超えると、破壊靱性向上の効果が得られない。下限は特に制限はないが、通常、どちらも  $0.1\ \mu\text{m}$  である。

## 【0044】

上記フィラーは、平均粒子径  $10\ \mu\text{m}$  以下、最大粒子径は  $25\ \mu\text{m}$  以下の両方を満たす必要がある。最大粒子径が  $25\ \mu\text{m}$  以下であるが平均粒子径が  $10\ \mu\text{m}$

を超えるフィラーを使用すると、高い接着強度が得られない。また、平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以下であるが最大粒子径が $25\mu\text{m}$ を超えるフィラーを使用すると、粒径分布が広くなり接着強度にばらつきが出やすくなる。また、本発明の接着剤組成物を薄膜フィルム状に加工して使用する場合、表面が粗くなり接着力が低下する。

#### 【0045】

上記フィラーの平均粒子径及び最大粒子径の測定方法としては、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、200個程度のフィラーの粒径を測定する方法等が挙げられる。

#### 【0046】

SEMを用いた測定方法としては、例えば、接着剤組成物を用いて半導体素子と半導体支持基板とを接着した後、加熱硬化（好ましくは $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ で1～10時間）させたサンプルを作製し、このサンプルの中心部分を切断して、その断面をSEMで観察する方法等が挙げられる。

#### 【0047】

また、用いるフィラーが金属フィラー又は無機フィラーである場合は、接着剤組成物を $600^{\circ}\text{C}$ のオーブンで2時間加熱し、樹脂成分を分解、揮発させ、残ったフィラーをSEMで観察、測定する方法をとることもできる。フィラーそのものをSEMで観察する場合、サンプルとしては、SEM観察用の試料台の上に両面粘着テープを貼り付け、この粘着面にフィラーを振り掛け、その後、イオンスパッタで蒸着したものを用いる。このとき、前述のフィラーの存在確率が全フィラーの80%以上であるとする。

#### 【0048】

上記（D）フィラーの使用量は、付与する特性、又は機能に応じて決められるが、（A）熱可塑性樹脂、（B）エポキシ樹脂、（C）エポキシ樹脂硬化剤を含む樹脂成分と（D）フィラーの合計に対して1～50体積%、好ましくは2～40体積%、さらに好ましくは5～30体積%である。2体積%未満であるとフィラー添加による特性、又は機能の付与の効果が得られず、50体積%を超えると接着性が低下し、いずれも好ましくない。フィラーを増量させることにより、高



弾性率化が図れ、ダイシング性（ダイサー刃による切断性）、ワイヤボンディング性（超音波効率）、熱時の接着強度を有効に向上できるが、必要以上に増量させると、本発明の特徴である低温貼付性及び被着体との界面接着性が損なわれ、耐リフロー性を含む信頼性の低下を招くため好ましくない。求められる特性のバランスをとるべく、最適フィラー含量を決定する。

本発明のフィルム状接着剤には、上記成分に加えてさらに以下に説明する任意成分を添加してもよい。

#### 【0049】

本発明のフィルム状接着剤には、異種材料間の界面結合を良くするために、各種カップリング剤を添加することもできる。

#### 【0050】

（製造方法）

本発明のフィルム状接着剤は、（A）熱可塑性樹脂、（B）エポキシ樹脂、必要に応じて、（C）エポキシ樹脂硬化剤、（D）フィラー、及び他の成分を有機溶媒中で混合、混練してワニス（フィルム状接着剤塗工用のワニス）を調製した後、基材フィルム上に前記ワニスの層を形成させ、加熱乾燥した後に基材を除去することで得ることができる。上記の混合、混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル等の分散機を適宜、組み合わせて行うことができる。上記の加熱乾燥の条件は、使用した溶媒が十分に揮散する条件であれば特に制限はないが、通常60～200℃で、0.1～90分間加熱して行う。

ここで、Bステージ状態でのフロー量を200～1500 $\mu$ mの範囲内に制御するためには、残存溶媒をできるだけ低減することが望ましく、また、貼付性が損なわれない程度に、エポキシ樹脂の硬化反応、またはポリイミド樹脂とエポキシ樹脂間の橋かけ反応をある程度進めておくことが望ましい。この観点から、フィルム調製時に、120～160℃、10～60分の乾燥工程が含まれることが好ましい。

#### 【0051】

上記フィルム状接着剤の製造における上記ワニスの調整に用いる有機溶媒、即ちワニス溶剤は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はな

く、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン、シクロヘキサノン、酢酸エチル等が挙げられるが、ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂間の橋かけ反応を有効に進める点で、含窒素化合物が好ましい。このような溶剤としては、例えば、上記のジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、中でもポリイミド樹脂の溶解性に優れるという点で、N-メチルピロリドンが好ましい。

#### 【0052】

上記フィルム状接着剤の製造時に使用する基材フィルムは、上記の加熱、乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではなく、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルム等が挙げられる。これらの基材としてのフィルムは2種以上組み合わせて多層フィルムとしてもよく、表面がシリコン系、シリカ系等の離型剤などで処理されたものであってもよい。この時、基材を除去せずにフィルムの支持体とした基材つきフィルム状接着剤としてもよい。

#### 【0053】

次に、好ましい態様をいくつか挙げながら本発明をさらに詳細に説明する。

##### (第1の態様)

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、 $\tan \delta$ ピーク温度が20～65℃、かつフロー量が200～1500  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする。上記  $\tan \delta$ ピーク温度とは、180℃5hの条件で加熱硬化したフィルムを、レオメトリックス製粘弾性アナライザーRSA-2を用いて、フィルムサイズ35mm×10mm、昇温速度5℃/min、周波数1Hz、測定温度-100～300℃の条件で測定したときの  $\tan \delta$ ピーク温度である。上記フィルムの  $\tan \delta$ ピーク温度が20℃未満であると、上記フロー量が1500  $\mu\text{m}$ を超える確率が高くなり、 $\tan \delta$ ピーク温度が65℃を超えるとラミネート温度が100℃を超

える可能性が高くなり、いずれも好ましくない。また、上記フロー量とは、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ }\mu\text{m}$ 厚サイズ（尚、フィルム厚は $\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ の誤差で調製した。以下、フィルム厚の誤差についての記載は前記と同様のため省略する。）の上記フィルム（未硬化フィルム）の上に $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ 厚のユーピレックスフィルムを重ね合わせ、2枚のスライドガラス（MATSUMI製、 $76\text{ mm} \times 26\text{ mm} \times 1.0 \sim 1.2\text{ mm}$ 厚）の間に挟んだサンプルについて、 $180^\circ\text{C}$ の熱盤上で $100\text{ kgf/cm}^2$ の荷重をかけ、 $120\text{ sec}$ 加熱圧着した後の上記ユーピレックスフィルムからはみ出し量を光学顕微鏡で観測したときの最大値である。このときのフロー量が $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、トランスファモールド時の熱と圧力によって、配線付き基板上の凹凸を十分に埋め込むことができず、また、 $1500\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ダイボンド又はワイヤボンド時の熱履歴によって流動し、上記の基板上の凹凸に対して、凹凸間に残存する気泡を巻き込み易くなり、トランスファモールド工程での熱と圧力を加えても、この気泡が抜けきれずにボイドとなってフィルム層に残存し、このボイドが起点となって、吸湿リフロー時に発泡し易くなるため、いずれも好ましくない。

#### 【0054】

（第2の態様）

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、シリコンウェハ裏面（バックグラインド処理面）に $80^\circ\text{C}$ でラミネートした段階で、前記シリコンウェハに対する $25^\circ\text{C}$ での $90^\circ$ ピール剥離力が $5\text{ N/m}$ 以上であることを特徴とする。

ここで、 $90^\circ$ ピール剥離力について図1～図3の概略図を用いて説明する。

図1及び図2には、本発明のフィルム状接着剤1がシリコンウェハ3上に、ロール2と支持台4とを有する装置を用いてラミネートされるラミネート方法の概略図が示されている。 $90^\circ$ ピール剥離力とは、装置のロール温度： $80^\circ\text{C}$ 、送り速度： $0.5\text{ m/min}$ のラミネート条件下で、 $5\text{ inch}$ 、 $400\text{ }\mu\text{m}$ 厚のシリコンウェハ裏面に $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤をラミネートした後、図3に示す方法でフィルム状接着剤（ $1\text{ cm}$ 幅）を $90^\circ$ 方向に $100\text{ mm/min}$ の条件で引き剥がしたときのピール剥離力をいう。

$90^\circ$ ピール剥離力は $5\text{ N/m}$ 以上であることが好ましく、 $8\text{ N/m}$ 以上であ

ることがより好ましく、 $10\text{ N/m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\text{ N/m}$ 以上であることがさらに好ましい。前記ピール剥離力が $5\text{ N/m}$ 未満であると、ダイシング時にチップ飛びが発生する可能性が高くなる。

上記ラミネート条件において、ラミネート圧力は、被着体である半導体ウェハの厚みや大きさから定めることが好ましい。具体的には、ウェハの厚みが $10\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ の場合は線圧が $0.5\sim 20\text{ kgf/cm}$ であることが好ましく、ウェハ厚みが $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 場合は線圧 $0.5\sim 5\text{ kgf/cm}$ が好ましい。ウェハの大きさは $4\sim 10$ インチ程度が一般的であるが、特にこれに限定されるものではない。上記ラミネート条件とすることによって、ラミネート時のウェハ割れ防止と密着性確保のバランスを保つことができる。

#### 【0055】

##### (第3の態様)

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、表面に厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のソルダーレジスト層が付いた厚さ $0.1\text{ mm}$ の有機基板に $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 0.55\text{ mm}$ 厚のガラスチップを $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤でフィルムの $T_g$  (ここでは $\tan\delta$ ピーク温度)  $+100^\circ\text{C}\times 500\text{ gf/chip}\times 3\text{ sec}$ の条件でダイボンディングした後、 $180^\circ\text{C}\times 5\text{ kgf/chip}\times 90\text{ sec}$ の条件で加熱圧着し、前記フィルム状接着剤を $180^\circ\text{C}5\text{ h}$ の条件で加熱硬化したのち、 $85^\circ\text{C}85\%$ 相対湿度 (以下「RH」ともいう。) の条件で $15$ 時間吸湿処理した後、 $260^\circ\text{C}$ の熱盤上で $30$ 秒加熱したとき、発泡の発生が認められないことを特徴とする。

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、前記の発泡の発生が認められないという特徴に加えてさらに、上記有機基板に $3.2\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}\times 0.4\text{ mm}$ 厚のシリコンチップを $3.2\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}\times 40\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム状接着剤でフィルムの $T_g$  (ここでは $\tan\delta$ ピーク温度)  $+100^\circ\text{C}\times 500\text{ gf/chip}\times 3\text{ sec}$ の条件でダイボンディングした後、 $180^\circ\text{C}\times 5\text{ kgf/chip}\times 90\text{ sec}$ の条件で加熱圧着し、前記フィルム状接着剤を $180^\circ\text{C}5\text{ h}$ の条件で加熱硬化したのち、 $85^\circ\text{C}60\%\text{ RH}$ の条件で $168$ 時間吸湿処理した後、 $260^\circ\text{C}$ の熱盤上で $30$ 秒加熱した後のせん断接着強度が $5\text{ N/chip}$

以上であることを特徴とする。

上記発泡の発生の有無は、光学顕微鏡（×20倍）で目視で観測して判定する。上記のせん断接着強度は、Dage製BT2400を用い、測定速度：500  $\mu\text{m}/\text{sec}$ 、測定ギャップ：50  $\mu\text{m}$ の条件で測定する。

#### 【0056】

（第4の態様）

本発明の1態様としてのフィルム状接着剤は、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを少なくとも含有するフィルム状ダイボンディング材に用いられものであって、前記フィルム状接着剤の残存揮発分をV（重量％）、加熱硬化後の吸水率をM（重量％）、フロー量をF（ $\mu\text{m}$ ）、加熱硬化後の260℃における貯蔵弾性率をE（MPa）としたとき、以下の（1）～（4）：

（1） $V \leq 10.65 \times E$ 、

（2） $M \leq 0.22 \times E$ 、

（3） $V \leq -0.0043F + 11.35$ 、

（4） $M \leq -0.0002F + 0.6$

の少なくとも1つの条件を満たすことを特徴とする。

この場合、上記（3）、（4）の条件を同時に満たすことが好ましく、また上記（2）～（4）の条件を満たすことがより好ましく、上記（1）～（4）のすべての条件を満たすことがさらに好ましい。

#### 【0057】

上記の残存揮発分Vは、調製後のフィルムについて、 $V = (\text{加熱前のフィルム重量} - \text{オープン中で} 260^\circ\text{C} \text{ } 2 \text{ h の条件で加熱した後のフィルム重量}) / \text{加熱前のフィルム重量}$ より求める。上記の加熱硬化後の吸水率Mは、 $180^\circ\text{C} \text{ } 5 \text{ h}$ の条件で加熱硬化したフィルムについて、 $M = (\text{イオン交換水で} 24 \text{ h 浸漬後のフィルムの重量} - \text{吸水前のフィルムの重量}) / \text{吸水前のフィルムの重量}$ より求める。吸水前のフィルムの重量は、真空乾燥器中で $120^\circ\text{C} \text{ } 3 \text{ h}$ の条件で乾燥した後の重量である。上記のフロー量Fとは上述した条件で測定したときの値である。加熱硬化後の260℃における貯蔵弾性率Eとは、 $180^\circ\text{C} \text{ } 5 \text{ h}$ の条件で加熱硬化したフィルムについて、レオメトリックス製粘弾性アナライザーRSA-2を用

いて、フィルムサイズ  $35\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 、昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、周波数  $1\text{ Hz}$ 、測定温度  $-50 \sim 300^\circ\text{C}$  の条件で測定したときの  $260^\circ\text{C}$  における貯蔵弾性率である。上記の残存揮発分  $V$ 、吸水率を  $M$ 、フロー量  $F$ 、及び貯蔵弾性率を  $E\text{ (MPa)}$  のいずれかが上記式の範囲外であると、本発明での低温ラミネート性と良好な耐リフロー性を同時に確保することが困難となる。

#### 【0058】

(第5の態様)

また、本発明の1態様として、基材層、粘接着剤層、及び本発明のフィルム状接着剤層とがこの順に形成されてなる接着シートが提供される。この接着シートは、半導体装置製造工程を簡略化する目的で、フィルム状接着剤とダイシングフィルムとを少なくとも備える一体型の接着シートである。即ち、ダイシングフィルムとダイボンディングフィルムの両者に要求される特性を兼ね備える接着シートである。

このように基材層の上にダイシングフィルムとしての機能を果たす粘接着剤層を設け、さらに粘接着剤層の上にダイボンディングフィルムとしての機能を果たす本発明のフィルム状接着剤層とを積層させたことにより、ダイシング時にはダイシングフィルムとして、ダイボンディング時にはダイボンディングフィルムとしての機能を発揮する。そのため、前記の一体型の接着シートは、半導体ウェハの裏面に一体型接着シートのフィルム状接着剤層を加熱しながらウェハ裏面にラミネートし、ダイシングした後、フィルム状接着剤付き半導体素子としてピックアップして使用することができる。

上記の粘接着剤層は、感圧型、又は放射線硬化型のどちらでも良いが、放射線硬化型の方が、ダイシング時には高粘着力を有し、ピックアップする前に紫外線(UV)を照射することにより、低粘着力になり、粘着力の制御がし易いという点で好ましい。前記の放射線硬化型粘接着剤層としては、ダイシング時には半導体素子が飛散しない十分な粘着力を有し、その後の半導体素子のピックアップ工程においては半導体素子を傷つけない程度の低い粘着力を有するものであれば特に制限されることなく従来公知のものを使用することができる。このとき、シリコンウェハに  $80^\circ\text{C}$  でラミネートした段階で、上記シリコンウェハに対するフィ

フィルム状接着剤の25℃での90°ピール剥離力をA、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後の放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤に対する25℃での90°ピール剥離力をBとしたとき、A-Bの値が1N/m以上であることが好ましく、5N/m以上がより好ましく、10N/m以上がさらにより好ましい。シリコンウェハに対するフィルム状接着剤の25℃での90°ピール剥離力は上述の通りである。また、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後の放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤に対する25℃での90°ピール剥離力は、シリコンウェハ裏面（バックグランド処理面）に80℃でラミネートした後（ラミネート方法は上述）、上記のダイシングテープを室温でラミネートし、その後、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後のダイシングテープのフィルム状接着剤に対する25℃での90°ピール剥離力（1cm幅、図4）を90°方向に引き剥がしたときのピール剥離力である。上記の値（A-B）が1N/m未満であると、ピックアップ時に各素子を傷つける傾向にある、またはピックアップ時に、シリコンチップ及びフィルム状接着剤界面で先に剥がれてしまい、有効にピックアップできないため、好ましくない。

#### 【0059】

上記の90°ピール剥離力は、シリコンウェハ裏面（バックグランド処理面）に80℃でラミネートした後（ラミネート方法は上述）、上記のダイシングテープを室温でラミネートし、その後、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後のダイシングテープのフィルム状接着剤に対する25℃での90°ピール剥離力（1cm幅、図4）を90°方向に引き剥がしたときのピール剥離力である。尚、「ピール剥離力」については後に実施例の欄でさらに詳しく説明する。

上記の露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件でUV照射した後の放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤に対する25℃での90°ピール剥離力は、図4に示す方法でダイシングテープ5（1cm幅）（1：フィルム状接着剤、3：シリコンウェハ、4：支持体）を90°方向に100mm/minの条件で引き剥がしたときのピール剥離力をいう。

#### 【0060】

放射線硬化型粘着剤層としては、前記の特性を有するものであれば特に制限されことなく従来公知のものを使用することができる。

放射線硬化型粘着剤層としては、具体的には粘着剤と放射線重合性オリゴマーを含有してなる層を用いることができる。

#### 【0061】

この場合、前記放射線硬化型粘着剤層を構成する粘着剤としては、アクリル系粘着剤が好ましい。より具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸エステル又はその誘導体を主たる構成単量体単位とする(メタ)アクリル酸エステル共重合体、又はこれら共重合体の混合物等が挙げられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸エステルのように記載した場合、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの両方を示す。

#### 【0062】

上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、例えば、アルキル基の炭素数が1～15である(メタ)アクリル酸アルキルエステルから選択される少なくとも1種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a)と、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、酢酸ビニル、スチレン及び塩化ビニルからなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有しない極性モノマー(b)と、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有するコモノマー(c)との共重合体等が挙げられる。

#### 【0063】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマー(a)と、酸基を有しない極性モノマー(b)と、酸基を有するコモノマー(c)との共重合比としては、重量比で、 $a/b/c = 35 \sim 99 / 1 \sim 60 / 0 \sim 5$ の範囲で配合することが好ましい。また、酸基を有するコモノマー(c)は使用しなくてもよく、その場合には、 $a/b = 70 \sim 95 / 5 \sim 30$ の範囲で配合することが好ましい。

#### 【0064】

コモノマーとして、酸基を有しない極性モノマー(b)が60重量%を超えて



共重合されると、放射線硬化型粘着剤層 3 は、完全相溶系となり、放射線硬化後における弾性率が 10 MPa を超えてしまい、十分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなる傾向がある。一方、酸基を有しない極性モノマー (b) が 1 重量%未満で共重合されると、放射線硬化型粘着剤層 3 は不均一な分散系となり、良好な粘着物性が得られなくなる傾向がある。

#### 【0065】

なお、酸基を有するコモノマーとして (メタ) アクリル酸を用いる場合には、(メタ) アクリル酸の共重合量は 5 重量%以下であることが好ましい。酸基を有するコモノマーとして (メタ) アクリル酸が 5 重量%を超えて共重合されると、放射線硬化型粘着剤層 3 は、完全相溶系となり十分なエキスパンド性、ピックアップ性が得られなくなる傾向がある。

#### 【0066】

またこれらのモノマーを共重合して得ることができる (メタ) アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量としては、 $2.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5$  が好ましく、 $4.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$  がより好ましい。

#### 【0067】

放射線硬化型粘着剤層を構成する放射線重合性オリゴマーの分子量としては、特に制限はないが、通常 3000~30000 程度であり、5000~10000 程度が好ましい。

#### 【0068】

上記放射線重合性オリゴマーは、放射線硬化型粘着剤層中に均一に分散していることが好ましい。その分散粒径としては、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$  が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$  がより好ましい。分散粒径とは、放射線硬化型粘着剤層 3 を、600 倍の顕微鏡で観察して、顕微鏡内のスケールで分散しているオリゴマーの粒子径を実測することで決定される値である。また、均一に分散している状態 (均一分散) とは、隣接する粒子間の距離が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  である状態をいう。

#### 【0069】

上記放射線重合性オリゴマーとしては、例えば、ウレタンアクリレート系オリゴマー、エポキシ変性ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレート

オリゴマー等の分子内に炭素-炭素二重結合を少なくとも1個以上有する化合物などが挙げられ、中でも所望する目的に応じて種々の化合物を選択できる点でウレタンアクリレート系オリゴマーが好ましい。

#### 【0070】

上記ウレタンアクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエステル型又はポリエーテル等のポリオール化合物と、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン、4,4'-ジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物とを反応させて得ることができる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のヒドロキシル基を有するアクリレート又はメタクリレートなどを反応させて得ることができる。

#### 【0071】

上記ウレタンアクリレート系オリゴマーの分子量としては特に制限はないが、3000~30000が好ましく、3000~10000がより好ましく、4000~8000が極めて好ましい。

#### 【0072】

本発明の接着用シートにおいて、放射線硬化型粘着剤層中の粘着剤と放射線重合性オリゴマーとの配合比は、粘着剤100重量部に対して、放射線重合性オリゴマーが20~200重量部用いられることが好ましく、50~150重量部用いられることがより好ましい。

#### 【0073】

上記の配合比とすることで、放射線硬化型粘着剤層とダイ接着用接着剤層との間に大きな初期接着力が得られ、しかも放射線照射後には接着力は大きく低下し、容易にウェハチップとダイ接着用接着剤層とを該粘着シートからピックアップすることができる。またある程度の弾性率が維持されるため、エキスパンディング工程において、所望のチップ間隔を得ることが容易になり、かつチップ体のズ

レ等も発生せず、ピックアップを安定して行えるようになる。また、必要により前記成分のほかにさらに他の成分を加えても構わない。

#### 【0074】

(用途及び使用態様)

本発明のフィルム状接着剤は、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム；ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックフィルム；ガラス不織布等基材にポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等のプラスチックを含浸、硬化させたもの；アルミナ等のセラミックス等の半導体搭載用支持部材とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料として用いられる。中でも、有機レジスト層を具備してなる有機基板とを貼り合わせるためのダイボンディング用接着材料として好適に用いられる。

また、複数の半導体素子を積み重ねた構造のStacked-PKGにおいて、半導体素子と半導体素子とを接着するための接着材料としても好適に用いられる。

#### 【0075】

本発明のフィルム状接着剤の用途について、本発明のフィルム状接着剤を備える半導体装置について図面を用いて具体的に説明する。尚、近年は様々な構造の半導体装置が提案されており、本発明のフィルム状接着剤の用途は、以下に説明する構造の半導体装置に限定されるものではない。

図5には一般的な構造の半導体装置が示されている。図5において、半導体素子10aは本発明のフィルム状接着剤11aを介して半導体素子支持部材12に接着され、半導体素子10aの接続端子（図示せず）はワイヤ13を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、封止材14によって封止されている。

また、図6には半導体素子同士を接着した構造を有する半導体装置の一例が示されている。図6において、一段目の半導体素子10aは本発明のフィルム状接着剤11aを介して半導体素子支持部材12に接着され、一段目の半導体素子10aの上に更に本発明のフィルム状接着剤11bを介して二段目の半導体素子10bが接着されている。一段目の半導体素子10a及び二段目の半導体素子10

bの接続端子（図示せず）は、ワイヤ13を介して外部接続端子（図示せず）と電氣的に接続され、封止材（図示せず）によって封止されている。このように、本発明のフィルム状接着剤は、半導体素子を複数重ねる構造の半導体装置にも好適に使用できる。

#### 【0076】

尚、前記構造を備える半導体装置（半導体パッケージ）は、半導体素子と支持部材との間に本発明のフィルム状接着剤を挟み、加熱圧着して両者を接着させ、その後ワイヤボンディング工程、必要に応じて封止材による封止工程等の工程を経ることにより得られる。前記加熱圧着工程における加熱温度は、通常、40～250℃、0.1～300秒間である。

#### 【0077】

本発明のフィルム状接着剤は、図7に示すように、接着剤層15のみからなる単層のフィルム状接着剤であることが好ましいが、図8に示すように基材フィルム16の両面に接着剤層15を設けてなる構造でもよい。尚、接着剤層の損傷・汚染を防ぐために適宜接着剤層にカバーフィルムを設けることなどもできる。即ち、図9に示されるように基材フィルム17の上に接着剤層18を設け、さらにカバーフィルム19を設ける構造を有するフィルム状接着剤としてもよい。

#### 【0078】

本発明のフィルム状接着剤は、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接着材料として、低温ラミネート性及びダイシング後のピックアップ性に優れると共に、良好な熱時接着力及び実装時の高温半田付けの熱履歴に対して優れた信頼性を有し、鉛フリーに対応した半導体パッケージのダイボンダ材として好適に使用できる。また、本発明の接着剤組成物又はフィルム状接着剤を用いて半導体素子と支持部材とを接着した構造を含有してなる半導体装置は信頼性に優れる。

#### 【0079】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。本発明は、これらに限定されるものではない。

## (実施例 1～3、比較例 1～4)

下記ポリイミド A～E を熱可塑性樹脂として用い、表 1 及び表 2 の配合表に示す通り、フィルム塗工ワニスを調合した。

## &lt;ポリイミド A&gt;

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 300 ml フラスコに、1, 12-ジアミノドデカン 2.71 g (0.045 モル)、ポリエーテルジアミン (BASF 製、ポリエーテルジアミン 2000 (分子量: 1923)) 5.77 g (0.01 モル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (信越化学製、LP-7100) 3.35 g (0.045 モル) 及び N-メチル-2-ピロリドン 113 g を仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、無水酢酸を用いて再結晶精製した 4, 4'- (4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ) ビス (フタル酸二無水物) 15.62 g (0.1 モル) を少量ずつ添加した。室温で 8 時間反応させたのち、キシレン 75.5 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら 180℃ で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (T<sub>g</sub>: 53℃, 重量平均分子量: 58000)。

## &lt;ポリイミド B&gt;

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 300 ml フラスコに、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン 13.67 g (0.10 モル)、及び N-メチル-2-ピロリドン 124 g を仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物 17.40 g (0.10 モル) を少量ずつ添加した。室温で 8 時間反応させたのち、キシレン 83 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら 180℃ で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た (T<sub>g</sub>: 120℃, 重量平均分子量: 121000)。

## &lt;ポリイミド C&gt;

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた 300 ml フラスコに、2, 2-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン 6.83 g (0.05 モル)、4, 9-ジオキサデカン-1, 12-ジアミン 3.40 g (0.05 モル)、

及びN-メチル-2-ピロリドン110.5gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物17.40g(0.10モル)を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン74gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た(Tg:73℃, 重量平均分子量:84300)。

<ポリイミドD>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mlフラスコに、2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン2.73g(0.02モル)、ポリシロキサンジアミン(信越シリコン製KF-8010, 分子量:90024.00g(0.08モル)、及びN-メチル-2-ピロリドン176.5gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物17.40g(0.10モル)を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン117.7gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た(Tg:40℃, 重量平均分子量:19700)。

<ポリイミドE>

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた300mlフラスコに、1,12-ジアミノドデカン5.41g(0.045モル)、エーテルジアミン(BASF製、エーテルジアミン2000(分子量:1923))11.54g(0.01モル)、ポリシロキサンジアミン(信越シリコン製、KF-8010(分子量:900))24.3g(0.045モル)及びN-メチル-2-ピロリドン169gを仕込み攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(フタル酸二無水物)31.23g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で8時間反応させたのち、キシレン112.7gを加え、窒素ガスを吹き込みながら180℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去し、ポリイミド溶液を得た(Tg:25℃, 重量平均分子量:35000)。

【0080】

なお、表1において、種々の記号は下記のものを意味する。

- ESC N-195:住友化学、クレゾールノボラック型固体状エポキシ樹脂 (エポキシ当量200、分子量:778)、
- BE O-60E:新日本理化学、エチレンオキシド6モル付加体ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂 (エポキシ当量:373、分子量:746)、
- XB-4122:旭チバ、アルキレンオキシド付加体ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂 (エポキシ当量:336、分子量:672)、
- N-730:大日本インキ化学、フェノールノボラック型液状エポキシ樹脂 (エポキシ当量:175、分子量:600~800)、
- EXA830CRP:大日本化学、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂 (エポキシ当量:160、分子量:320)、
- H-1:明和化成、フェノールノボラック (OH当量:106、分子量:653)、
- NH-7000:日本化薬、ナフトールノボラック (OH当量:175、分子量:420)、
- Tr i s P-P A:本州化学、トリスフェノールノボラック (OH当量:141、分子量:424)、
- XL-225、三井東圧化学、キシリレン変性フェノールノボラック (OH当量:175、分子量:976)、
- TPPK:東京化成、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラート、
- 2PZ-CN:四国化成工業、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、
- NMP:関東化学、N-メチル-2-ピロリドン、
- HP-P1:水島合金鉄、窒化ホウ素 (平均粒子径:1.0  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径:5.1  $\mu\text{m}$ )、
- E-03:東海ミネラル、シリカ (平均粒子径:4.0  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径:11.4  $\mu\text{m}$ )、
- SE-1:トクヤマ、シリカ (平均粒子径:0.8  $\mu\text{m}$ 、最大粒子径:3.1  $\mu\text{m}$ )、

【表 1】

表 1

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3
熱可塑性樹脂 (重量部)	ポリイミド A (100)	ポリイミド A (100)	ポリイミド A (100)
エポキシ樹脂 1 (重量部)	ESCN195 (11.7)	ESCN195 (11.7)	ESCN195 (11.7)
エポキシ樹脂 2 (重量部)	BEO-60E (14.4)	XB-4122 (21.0)	BEO-60E (14.4)
硬化剤 (重量部)	NH-7000 (13.7)	TrisP-PA (13.0)	—
硬化促進剤 (重量部)	TPPK (0.3)	TPPK (0.3)	TPPK (0.3)
フィラー (vol%)	HP-P1 (15)	SE-1 (5)	HP-P1 (15)
溶媒の総量 (重量部)	NMP (420)	NMP (420)	NMP (420)

【表 2】

表 2

成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
熱可塑性樹脂 (重量部)	ポリイミド B (100)	ポリイミド C (100)	ポリイミド D (100)	ポリイミド E (100)
エポキシ樹脂 1 (重量部)	EXA830C RP (24.0)	ESCN195 (16.6)	EXA830C RP (12.0)	N-730 (5.5)
エポキシ樹脂 2 (重量部)	—	BEO-60E (5.2)	—	—
硬化剤 (重量部)	H-1 (15.8)	XL-225 (17.2)	H-1 (7.9)	TrisP-PA A (4.5)
硬化促進剤 (重量部)	TPPK (0.2)	2PZ-CN (1.0)	2PZ-CN (0.2)	TPPK (0.1)
フィラー (vol%)	—	SE-1 (20)	E-03 (10)	HP-P1 (5)
溶媒の総量 (重量部)	NMP (560)	NMP (560)	NMP (280)	NMP (257)

このワニスを  $40\mu\text{m}$  の厚さに、基材（剥離剤処理 PET）上に塗布し、オーブン中で  $80^\circ\text{C}$  30 分、続いて  $150^\circ\text{C}$  30 分加熱し、その後、室温で基材から剥がして、フィルム状接着剤を得た。比較例 4 のみ室温でタック性が認められた他は、いずれも自己支持性をもつフィルムであった。



実施例 1～3、及び比較例 1～4 のフィルム状接着剤の特性評価結果を表 3、表 4 に示す。

【表 3】

表 3

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3
残存揮発分 (wt %)		3. 9	5. 5	4. 1
フロー量 ( $\mu\text{m}$ )		6 3 5	7 9 5	6 6 5
吸水率 (wt %)		0. 3 3	0. 4 8	0. 4 7
260℃貯蔵弾性率 (MPa)		7. 0	2. 1	1. 0
tan $\delta$ ピーク温度 (℃)		5 4	5 4	4 0
ピール剥離力 (N/m)	対ウェハ	2 0	5 0	3 5
	対ダイシング テープ	5	4	5
ダイシング時のチップ飛び		無	無	無
ピックアップ性		○	○	○
耐発泡性		○	○	○
せん断接着強度 (N/chip)		9. 0	10. 0	8. 2
耐リフロー性		○	○	○
耐湿信頼性		○	○	○

【表 4】

表 4

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
残存揮発分 (wt %)		1. 5	1. 7	5. 1	4. 3
フロー量 ( $\mu\text{m}$ )		25	430	2170	2100
吸水率 (wt %)		0. 22	0. 31	0. 05	0. 01
260℃貯蔵弾性率 (MPa)		5. 2	2. 3	melt flow	melt flow
tan $\delta$ ピーク温度 (℃)		120	79	56	34
ピール剥離 力 (N/m)	対ウェハ	0	0	15	22
	対ダイシン グテープ	5	4	30	33
ダイシング時のチップ飛 び		有	有	無	無
ピックアップ性		—	—	×	×
耐発泡性		○	○	×	×
せん断接着強度 (N/chip)		23. 6	25. 2	1. 5	4. 7
耐リフロー性		○	○	×	×
耐湿信頼性		△	△	△	△

【0081】

## &lt;残存揮発分&gt;

50mm×50mm×40 $\mu\text{m}$ 厚サイズのフィルム状接着剤（未硬化フィルム）をサンプルとし、サンプルの重量をM1とし、サンプルをオープン中で260℃2h加熱後、秤量してM2とし、 $[(M2-M1)/M1] \times 100 = \text{残存揮発分 (wt \%)}$ として、残存揮発分を算出した。

## &lt;フロー量&gt;

10mm×10mm×40 $\mu\text{m}$ 厚サイズのフィルム状接着剤（未硬化フィルム）をサンプルとし、前記サンプルの上に10mm×10mm×50 $\mu\text{m}$ 厚サイズのユーピレックスフィルムを重ね合わせ、2枚のスライドガラス（MATSUMI製、76mm×26mm×1.0～1.2mm厚）の間に挟み、180℃の熱盤上で100kgf/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、120sec加熱圧着した後の

上記ユーピレックスフィルムからのみ出し量を、目盛り付き光学顕微鏡で観測したときの最大値をフロー量とした。

#### <吸水率>

20 mm×20 mm×40 μm厚サイズのフィルム状接着剤（180℃5 hの条件で加熱硬化したフィルム）をサンプルとし、サンプルを真空乾燥機中で、120℃3 h乾燥させ、デシケータ中で放冷後、乾燥重量をM1とし、乾燥後のサンプルをイオン交換水に室温で24時間浸漬してから取り出し、サンプル表面をろ紙でふきとり、すばやく秤量して、M2とする。

$[(M2 - M1) / M1] \times 100 = \text{吸水率 (wt\%)}$  として、吸水率を算出した。

#### <260℃貯蔵弾性率及びtanδピーク温度>

180℃5 hの条件で加熱硬化したフィルム状接着剤について、レオメトリックス製粘弾性アナライザーRSA-2を用いて、フィルムサイズ35 mm×10 mm×40 μm厚、昇温速度5℃/min、周波数1 Hz、測定温度-100～300℃の条件で測定し、260℃における貯蔵弾性率、及びTg付近のtanδピーク温度を見積もった。

#### <ピール剥離力>

ウェハに対するピール剥離力：調製後の40 μm厚のフィルム状接着剤（未硬化フィルム）1をシリコンウェハ3の裏面に、図2に示されるロール2と、支持台4とを有する装置を用いてラミネートした。その際、装置のロール温度：80℃、線圧：4 kgf/cm、送り速度：0.5 m/minの条件で、5 inch、300 μm厚のシリコンウェハ3の裏面に上記フィルム状接着剤1をラミネートした。その後、図3に示す方法でフィルム状接着剤1（1 cm幅）を90°方向に引き剥がしたときのピール剥離力を、ウェハに対するピール剥離力とした（測定速度：100 mm/min）。

放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤に対するピール剥離力：上記ウェハ付きフィルム状接着剤1のウェハに対向する面の他面に、さらに放射線硬化型粘接着剤層としてのUV型ダイシングテープ5をラミネートした。ラミネート条件は、装置のロール温度を室温（25℃）としたことを除いて上記のフィルム状

接着剤のラミネート条件と同様とした。その後、(株)オーク製作所製UV-330 HQP-2型露光機を用い、波長300~450nm(ランプの電力:3kW、照度:15mW/cm<sup>2</sup>)、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>の条件で図4中矢印で示される方向から上記ダイシングテープに放射線を照射した。次に、図4に示す方法でダイシングテープ(1cm幅)を90°方向に引き剥がしたときのピール剥離力を、放射線硬化型粘接着剤層のフィルム状接着剤に対するピール剥離力とした(測定速度:100mm/min)。

#### <ダイシング時のチップ飛び及びピックアップ性>

上記の条件で、5inch、400μm厚のシリコンウェハ裏面にフィルム状接着剤をラミネートし(ラミネート温度:80℃)、続いて上記のダイシングテープを上記と同様の条件でラミネートし、その後、ダイサーを用いて、ダイシング速度10mm/sec、回転数30000rpmの条件で、5mm×5mmサイズにダイシングしたときのチップ飛びの有無を観測し、前記チップ飛びが10%以下のときをチップ飛びなしとした。尚、ウェハ端部のチップ切り出し残部の飛びは評価の対象外とした。

次に、上記チップ飛びなしのサンプルについて、ダイシングテープ側を上記と同様の条件で露光した後、個々のチップについてピンセットでピックアップしたときのダイシングテープとフィルム状接着剤間の剥離性が良好、すなわちピックアップ可能なチップが90%以上であることをピックアップ性の基準とした。

#### <耐発泡性>

表面に厚さ15μmのソルダーレジスト層が付いた厚さ0.1mmの有機基板に5mm×5mm×0.55mm厚のガラスチップを5mm×5mm×40μm厚のフィルム状接着剤でフィルムのTg+100℃×500gf/chip×3secの条件でダイボンディングした後、180℃×5kgf/chip×90secの条件で加熱圧着し、前記フィルム状接着剤を180℃5hの条件で加熱硬化したのち、85℃85%RHの条件で15時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱したときのサンプルを、光学顕微鏡(×20倍)で目視で観測したとき、発泡がフィルム全体の10%以下であることを、耐発泡性の基準とした。

## &lt;せん断接着強度&gt;

上記と同様の有機基板に3.2mm×3.2mm×0.4mm厚のシリコンチップを3.2mm×3.2mm×40μm厚のフィルム状接着剤でフィルムのtanδピーク温度+100℃×500gf/chip×3secの条件でダイボンディングした後、180℃×5kgf/chip×90secの条件で加熱圧着し、前記フィルム状接着剤を180℃5hの条件で加熱硬化したのち、85℃60%RHの条件で168時間吸湿処理した後、260℃の熱盤上で30秒加熱した後、Dage製BT2400を用い、測定速度:500μm/sec、測定ギャップ:50μmの条件でせん断接着強度を測定した。

## &lt;耐リフロー性&gt;

表面に厚さ15μmのソルダーレジスト層が付いた、銅配線(配線高さ12μm)付きの厚さ0.1mmの有機基板に、6.5mm×6.5mm×280μm厚のシリコンチップを6.5mm×6.5mm×40μm厚のフィルム状接着剤で、フィルムのtanδピーク温度+100℃×500gf/chip×3secの条件でダイボンディングした後、170℃3minの条件でワイヤボンディング相当の熱履歴をかけ、その後、トランスファモールドを行い(金型温度:180℃、キュアタイム:2min)、封止材をオープン中で180℃5hの条件で加熱硬化して半導体パッケージを得た(CSP96pin、封止領域:10mm×10mm、厚み:0.8mm)。このパッケージを恒温恒湿器中で30℃60%RH192h吸湿処理した後、TAMURA製IRリフロー装置(パッケージ表面ピーク温度:265℃、温度プロファイル:パッケージ表面温度を基準にし、JEDEC規格に沿って調整)に3回繰り返し投入し、日立製作所製超音波探査映像装置HYE-FOCUSを用いて、ダイボンディング層の剥離、及び破壊の有無を調べた。その後、パッケージの中心部を切断し、切断面を研磨した後、オリンパス製金属顕微鏡を用いて、パッケージの断面を観察し、ダイボンディング層の剥離、及び破壊の有無を調べた。これらの剥離、及び破壊が認められないことを耐リフロー性の評価基準とした。

## &lt;耐湿信頼性&gt;

耐湿性評価は、上記パッケージを温度121℃、湿度100%、2.03×1

0.5 Pa の雰囲気（プレッシャークッカーテスト：PCT 処理）で 72 時間処理後に、上記の方法で剥離を観察することにより行った。剥離の認められなかったものを○とし、剥離のあったものを×とした。

表 4 及び表 5 から、本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートでき、かつウェハの反り等の熱応力を低減でき、ダイシング時のチップ飛びも無く、ピックアップ性も良好であり、半導体装置の製造工程を簡略化でき、さらに耐熱性及び耐湿信頼性に優れるものであることが分かった。

#### 【0082】

##### 【発明の効果】

本発明のフィルム状接着剤は、極薄ウェハの保護テープ、又は貼り合わせるダイシングテープの軟化温度よりも低い温度でウェハ裏面にラミネートできる。また、本発明のフィルム状接着剤は、ウェハの反り等の熱応力を低減でき、ダイシング時のチップ飛びもなく、ピックアップ性も良好であることから、半導体装置の製造工程を簡略化できる。さらに本発明のフィルム状接着剤は、耐熱性及び耐湿信頼性に優れるものである。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明に関わるラミネート方法の一例を示す図である。

##### 【図 2】

本発明に関わるラミネート方法の一例を示す図である。

##### 【図 3】

シリコンウェハに対する 90° ピール剥離力の測定に関する一例を示す図である。

##### 【図 4】

ダイシングテープに対する 90° ピール剥離力の測定に関する一例を示す図である。

##### 【図 5】

一般的な構造を有する半導体装置の一例を示す図である。

【図 6】

半導体素子同士を接着した構造を有する半導体装置の一例を示す図である。

【図 7】

接着剤層 1 5 のみからなる単層のフィルム状接着剤の断面図である。

【図 8】

基材フィルム 1 6 の両面に接着剤層 1 5 を設けてなるフィルム状接着剤の断面図である。

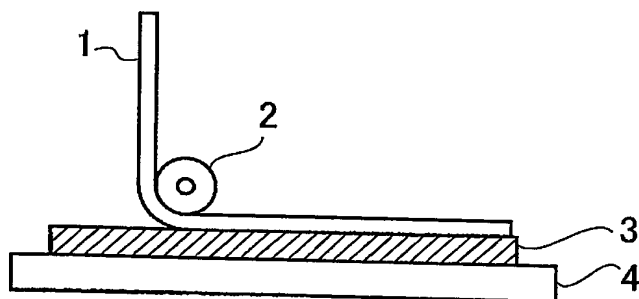
【図 9】

基材フィルム 1 7 と接着剤層 1 8 とカバーフィルム 1 9 とを備えるフィルム状接着剤の断面図である。

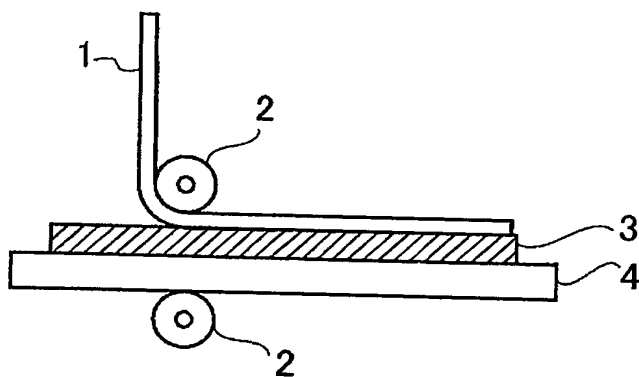
【書類名】

図面

【図 1】

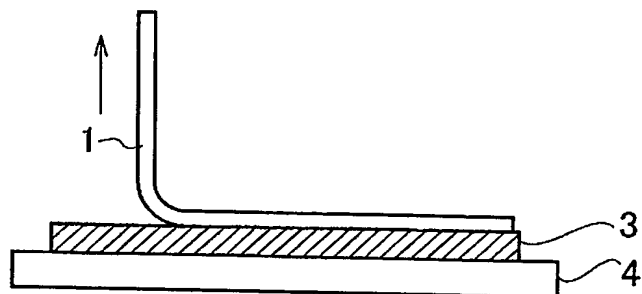


【図 2】

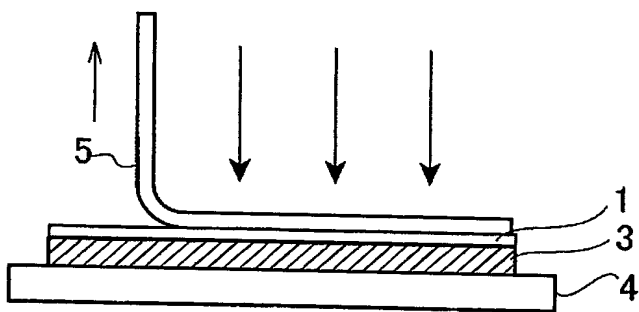




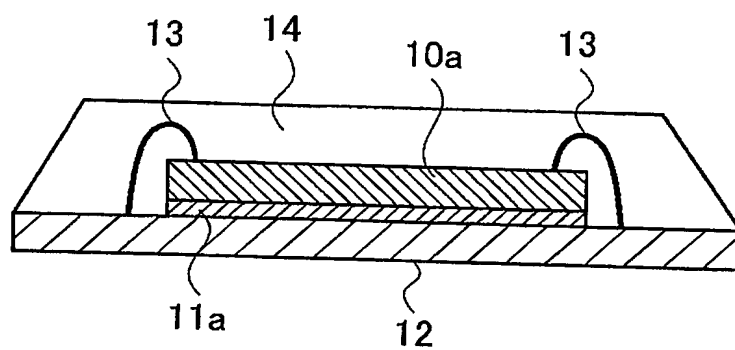
【図 3】



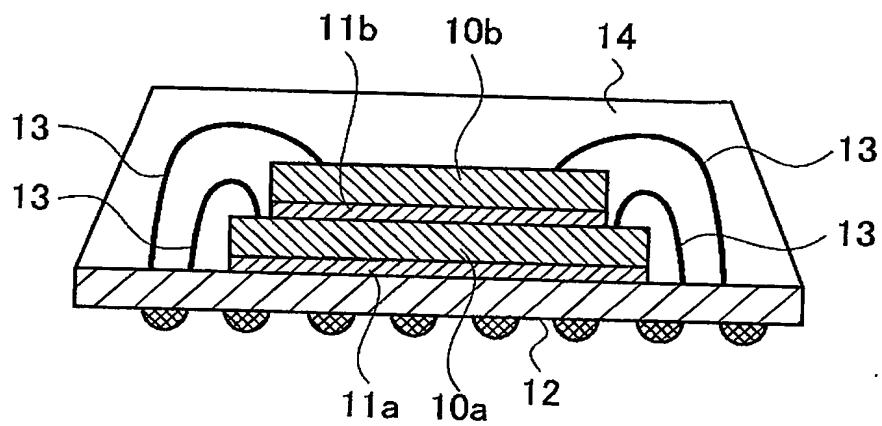
【図 4】



【図 5】



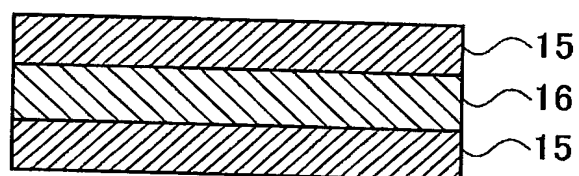
【図 6】



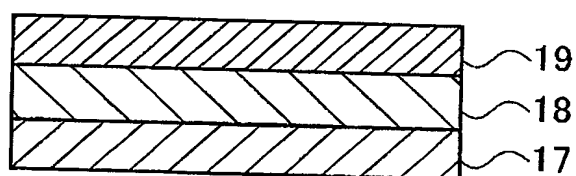
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極薄ウェハに対応できるウェハ裏面貼付け方式のフィルム状接着剤、及び前記フィルム状接着剤とUV型ダイシングテープを貼りあわせた接着シートを提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) エポキシ樹脂を含有してなるフィルム状接着剤であって、前記(B) エポキシ樹脂は(B1) 3官能以上のエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%、かつ(B2) 液状エポキシ樹脂が全エポキシ樹脂の10～90重量%を含有してなるフィルム状接着剤。

【選択図】 なし

特願 2003-164802

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004455]

1. 変更年月日

1993年 7月27日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

氏 名

日立化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**